

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

**Molekulární modelování nanočástic ZnS na povrchu
kaolinitu**

Molecular modeling of ZnS nanoparticles on kaolinite surface

Autor: Bc. Eva Olšovská

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.

Datum odevzdání diplomové práce: 15.5.2019

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Eva Olšovská**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: **Molekulární modelování nanočástic ZnS na povrchu kaolinitu**
Molecular modeling of ZnS nanoparticles on kaolinite surface

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Tato práce navazuje na výsledky laboratorních přípravy reálných vzorků fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit, které byly připraveny v rámci diplomové práce obhájené v AR 2017/2018. Počítačové molekulární modelování s využitím silových polí v modelovacím software Materials Studio umožňuje studium struktury a chování látek na molekulární úrovni. Oproti ab initio výpočtům mohou modely pro výpočty pomocí silových polí obsahovat řádově vyšší počet atomů. V této práci bude Materials Studio využito k simulaci nanočástic ZnS ukotvených na povrchu fylosilikátu kaolinitu. Pozornost bude věnována zejména různé orientaci krystalografických rovin ZnS vůči kaolinitu, velikosti nanočástic ZnS a vlivu těchto parametrů na vzájemnou interakci ZnS-kaolinit. Mimo modelovací prostředí Materials Studio bude strukturní kompatibilita studována také pomocí speciálního softwarového nástroje, který byl pro tyto účely na CNT vyvinut v minulosti. Výsledky budou porovnány s dostupnými experimentálními daty s cílem rozšířit dosavadní charakterizaci nanokompozitu.

Postup práce:

1. Studium doporučené literatury a literární rešerše.
2. Seznámení se s modelovacím prostředím Materials Studio.
3. Seznámení se se softwarovým nástrojem pro studium strukturní kompatibility.
4. Příprava iniciálních modelů ZnS, KLT a jejich optimalizace.
5. Studium strukturní kompatibility atomárních rovin ZnS a KLT.
6. Analýza a sumarizace výsledků, srovnání s dostupnými experimentálními daty.
7. Vyvození závěrů ze získaných dat.

Seznam doporučené odborné literatury:

P. Comba, T.W. Hambley: Molecular Modeling of Inorganic Compounds, Second, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH: Weinheim (1995). ISBN 3-527-29076-1.

A. Hinchcliffe: Molecular Modeling for Beginners. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom (2008). ISBN 978-0-470-51313-2.

D. Hroch, Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace. Ostrava, 2018. Diplomová práce. VŠB - TUO. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

L. Herman, Rietveldova metoda kvantitativní fázové analýzy a její využití v praxi. Ostrava, 2018.
Diplomová práce. VŠB - TUO. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Odborné články vztahující se ke studované problematice (k dispozici u vedoucího diplomové práce).

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.**

Datum zadání: 29.11.2018

Datum odevzdání: 15.05.2019



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*


dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty navazujícího magisterského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 30. 11. 2018


Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci *Molekulární modelování nanočástic ZnS na povrchu kaolinitu* vypracovala zcela samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a že jsem na konci práce uvedla všechny použité podklady a literární zdroje.

V Ostravě dne

..... Bc. Eva Olšovská

Prohlašuji, že:

- Jsem byla seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 ods. 3).
- Souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci, nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2019

Podpis:

Jméno a příjmení autora práce: Bc. Eva Olšovská

Adresa trvalého pobytu autora práce: Ženkla 283, 742 67

Bibliografická citace

OLŠOVSKÁ E. *Molekulární modelování nanočástic ZnS na povrchu kaolinitu*. Ostrava, 2019. 108 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce doc. Ing. Jonáš Tokarský, Ph.D.

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Jonáši Tokarskému, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, vstřícný přístup a užitečnou metodickou pomoc při vypracování této práce. Zároveň bych chtěla poděkovat za podporu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektů SGS (SP2018/95 a SP2019/31) a projektu IT4 Innovations Excellence in Science (LQ1602).

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na charakterizaci struktury nanokompozitu na bázi kaolinitu s nanočásticemi sulfidu zinečnatého. Skutečnost, že v rámci simulací v podobě modelů existuje velké množství, v jaké poloze, vzdálenosti nebo natočení lze nanočástice vůči kaolinitu usadit, je nutné kombinovat více přístupů k řešení dané problematiky. Molekulární modelování nanokompozitu probíhalo v prostředí modelovacího programu Materials Studio. Studovány byly především interakční energie mezi nanočásticemi a povrchem kaolinitu, v závislosti na typu daného povrchu, velikosti a umístění nanočástic. Dále bylo provedeno hodnocení strukturní kompatibility pomocí softwarových nástrojů ve výpočetním prostředí MatLab a následné porovnání výsledků těchto dvou přístupů. Oba přístupy k řešení byly navíc srovnány s analýzou reálného vzorku nanokompozitu pomocí analýzy HRTEM. Výsledky této práce mohou být nápomocny pro hlubší charakterizaci nanokompozitů typu nanočástice/fylosilikát.

Klíčová slova: molekulární modelování, Materials Studio, strukturní kompatibility, nanočástice ZnS, kaolinit

Annotation

The thesis is focused on characterization of nanocomposite structure based on kaolinite with zinc sulphide nanoparticles. Since large number of options in which location, distance or rotation the nanoparticle can be positioned on the kaolinite, combination of various approaches is needed to solve the problem. The molecular modeling was performed in the Materials Studio modeling environment. In particular, the interaction energies between the nanoparticles and the kaolinite surface in dependence on the type of surface, size, and location of the nanoparticles were studied. Furthermore, structure compatibility was determined using software tools in MatLab environment, and both approaches were compared. Moreover, results of these approaches were compared with HRTEM analysis of real sample of the nanocomposite. Results of the thesis can be helpful for deeper characterization of nanoparticle/phylllosilicate nanocomposites.

Keywords: molecular modeling, Materials Studio, structure compatibility, ZnS nanoparticles, kaolinite

Obsah

Úvod	12
A TEORETICKÁ ČÁST.....	13
1. STRUKTURA A KLASIFIKACE JÍLŮ A JÍLOVÝCH MINERÁLŮ	13
1.1. <i>Fylosilikáty</i>	14
1.1.1. Struktura	14
1.1.2. Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	16
1.1.3. Vlastnosti	17
1.1.3.1. Náboj na povrchu vrstev a na hranách	17
1.1.3.2. Výměnná kapacita kationtů	17
2. KAOLINIT	18
2.1. <i>Struktura</i>	19
2.2. <i>Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic</i>	19
3. SULFID ZINEČNATÝ	19
3.1. <i>Prvky zastoupeny v sulfidu zinečnatém</i>	19
3.1.1. Síra	19
3.1.2. Zinek	20
3.2. <i>ZnS obecně</i>	20
3.3. <i>Nanometrické ZnS</i>	21
3.3.1. Fotokatalytické vlastnosti	22
3.3.2. Toxicita	23
3.4. <i>Příprava nanočástic ZnS</i>	24
3.4.1. Hydrotermální syntéza	24
4. MOLEKULÁRNÍ MODELOVÁNÍ	25
4.1. <i>Molekulární modelování prostřednictvím silových polí</i>	26
4.1.1. Silové pole	26
4.1.1.1. Druhy silových polí	27
4.1.2. Výpočet náboje	28
4.1.3. Vibrační pohyb molekul	29
4.1.4. Molekulární mechanika	31
4.1.4.1. Deformační energie natahování vazby	31
4.1.4.2. Deformační energie ohybu vazby	32
4.1.4.3. Deformační energie torze vazby	33
4.1.4.4. Nevazebná interakční energie	33
4.1.5. Minimalizace energie modelu	33
4.1.6. Optimalizační algoritmy	34
4.2. <i>Kompatibilita</i>	35
4.2.1. Určení strukturní kompatibility	36
4.2.2. Tvorba souborů vstupních dat	36
4.2.3. Vizualizace dané roviny	37
4.2.4. Rotace roviny	37
4.2.5. Strukturní kompatibilita dvou rovin	37
4.3. <i>Millerovy indexy rovin</i>	39
5. TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE S VYSOKÝM ROZLIŠENÍM	39
B PRAKTICKÁ ČÁST	41
1. PŘÍPRAVA MODELŮ	41
1.1. <i>Kaolinit</i>	41
1.2. <i>Sulfid zinečnatý</i>	42
1.3. <i>ZnS na kaolinitu</i>	47
1.3.1. Fixování struktury	47
1.3.2. Modely ZnS na kaolinitu	48
1.3.3. Geometrická optimalizace modelů	49
2. STRUKTURNÍ KOMPATIBILITA	55

2.1.	<i>Tvorba souborů vstupních dat.....</i>	55
2.2.	<i>Vizualizace dané roviny.....</i>	60
2.3.	<i>Rotace roviny.....</i>	60
2.4.	<i>Strukturní kompatibilita dvou rovin</i>	61
3.	HRTEM.....	63
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	63
4.1.	<i>Srovnání podle energií.....</i>	64
4.2.	<i>Kompatibilita.....</i>	71
4.3.	<i>Velikostní srovnání modelů</i>	81
4.4.	<i>Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií.....</i>	85
4.5.	<i>HRTEM.....</i>	89
Závěr.....		93
SEZNAM OBRÁZKŮ.....		100
SEZNAM TABULEK		103
SEZNAM GRAFŮ.....		106
SEZNAM ZKRATEK.....		107

Úvod

Průběh zpřístupňování počítačové chemie veřejnosti je pomalý a zdlouhavý proces, který je ovlivňován především rozvojem výpočetní techniky po stránce hardwaru, operačních systémů a samotných výpočetních výkonů. Za poměrně krátkou dobu se přešlo od výpočtů teoretických vlastností malých konjugovaných molekul po modelování a vizualizaci biomolekul. Stávající teoretické přístupy lze rozdělit do tří skupin. Jedná se o model molekulově mechanický (MM), model kvantově mechanický (QM) a o simulační metody, které mohou v principu využívat obou zmíněných modelů MM a QM [1].

V průběhu posledních let věda cíleně upírá svou pozornost k fotokatalytickým nanokompozitům. Tento zájem je způsoben zejména schopnostmi fotokatalyzátorů rozkládat a odbourávat organické látky z okolního prostředí, čehož se využívá pro čištění vzduchu a vody. Dále jsou zkoumanou oblastí syntetizované fotokatalyzátory ve formě tenkých vrstev, které mohou být použity jako antibakteriální úprava různých povrchů [2].

Cílem této práce je pomocí kombinace molekulárního modelování v simulačním prostředí Materials Studio a softwarového nástroje pro určení strukturní kompatibility pochopit strukturu nanokompozitu na bázi kaolinitu (KLT) s nanočásticemi sulfidu zinečnatého (ZnS), a vytvořit metodu pro předpověď struktury nanokompozitů tohoto typu. Výsledky obou způsobů charakterizace byly srovnány s analýzou HRTEM, provedenou na reálném vzorku fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit, který byl připraven v rámci dřívější diplomové práce na Centru nanotechnologií.

A Teoretická část

1. Struktura a klasifikace jílu a jílových minerálů

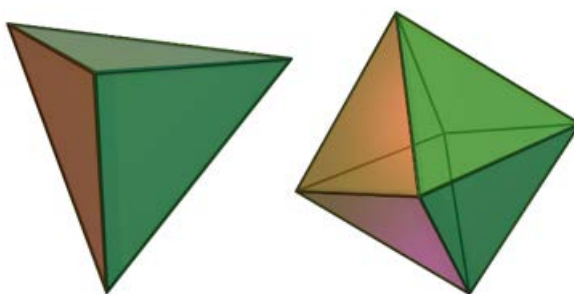
Jedna z nejobecnějších charakterizací jílu říká, že *jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení* [3]. Hlavní složku jílu tvoří fylosilikáty, což jsou silikáty s vrstevnatou strukturou. Mezi další složky, které jsou v jílech obsaženy, se řadí organická hmota a jiné minerály, které mohou a nemusí ovlivňovat jejich plasticitu, či tvrdnutí po vysušení nebo vypálení. Plasticita jílu je komplikovaná z důvodu, že ji ovlivňuje velké množství faktorů, jako jsou například složení jílu, typ a velikost částic, agregáty, hydratační úroveň. Z hlediska mineralogie je jíl považován za jemnou frakci, která obsahuje částice menší než 2 μm . Vznikají zvětráváním a sedimentací [4], [5].

Vedle plasticity mají jílové minerály další důležité vlastnosti. Jednou z nich je schopnost interkalace. Tento proces závisí na síle sycení jílových minerálů molekulami, kdy se tyto reagující složky vážou nejen na povrchu minerálu, ale také se přesunují do mezivrstevních prostor vrstevnaté struktury jílového minerálu. Interkalace se může vyvíjet na podstatě iontové výměny, přičemž jsou jednotlivé molekuly interkalovány jako kationty. Dále lze interkalovat neutrální molekuly, kdy jsou původní kationty v mezivrstvi částečně nahrazeny, nebo zcela zůstávají. Jestliže je velikost interkalovaných molekul větší než velikost původních kationtů, dochází při interkalaci ke zvětšení mezivrstevního prostoru a tím i k rozšíření celé vrstevnaté struktury. Ke změně mezivrstevního prostoru může docházet také hydratací, kdy struktura do svého mezivrství přijímá molekuly vody nebo dehydratací, která závisí na teplotě ohřevu struktury, kdy se voda naopak z mezivrstevního prostoru dostává pryč. Procesům interkalace a hydratace velmi snadno podléhají zejména smektity a vermikulity. Mezi další významné výhody jílových minerálů patří jejich snadná dostupnost a cena [5].

Spolu s jíly souvisí také pojem jílový minerál. Jedná se o nejmladší minerály v zemské kůře. Vyskytují se ve všech typech sedimentů. Do této skupiny patří všechny fylosilikáty a také další minerály, které bývají minoritními složkami jílu. Zejména skupiny alofanů, některé hydroxidy, oxy–hydroxidy a oxidy [4].

1.1. Fylosilikáty

Pojem fylosilikát se používá pro označení vrstevnatých silikátů. Primární strukturní jednotkou fylosilikátů jsou tetraedry $[\text{TO}_4]^{m-}$ a oktaedry $[\text{MA}_6]^{n-}$, vyobrazených na obrázku 1. Pomocí velkých písmen T a M jsou pojmenovány centrální kationty. V případě tetraedrů, kromě nejběžnějšího Si^{4+} , se může jednat například i o atomy Al^{3+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} . V případě oktaedrů se jedná například o atomy Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ . Písmeno A značí u oktaedrů aniont. Jedná se nejenom o O^{2-} , ale také o OH^- , nebo F^- . Označení m a n , jako horní indexy znázorňují záporné náboje koordinačních polyedrů, které jsou ovlivňovány druhem centrálního kationtu [4].



Obrázek 1: Tetraedr (vlevo) a oktaedr (vpravo) [6], [7].

Původně se uvažovalo, že jsou tetraedry a oktaedry ve fylosilikátech periodické, ale postupnou specifikací struktur a nových poznatků se ukázalo, že jsou degenerovány. Tato deformace je dána rozdílem meziatomárních vzdáleností mezi tetraedrickým kationtem a kyslíkem a mezi oktaedrickým kationtem a aniontem. Velikost meziatomárních vzdáleností záleží především na chemickém složení polyedrů [4].

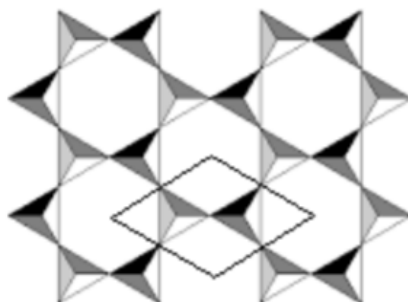
1.1.1. Struktura

Podstata struktury fylosilikátů spočívá v tom, že tetraedry a oktaedry tvoří tetraedrické a oktaedrické sítě. Fylosilikáty mohou být planární nebo neplanární. Planární fylosilikáty jsou takové vrstevnaté silikáty, které mají koordinační polyedry spojené a periodické ve dvou rozměrech. Jako neplanární fylosilikáty jsou označovány silikáty, v jejichž struktuře se vyskytuje nějaká deformace vedoucí k narušení periodicity [4].

Vznik jednotlivých vrstev silikátů je dán spojením sítě tetraedrů se sítí oktaedrů. Toto spojení se děje prostřednictvím sdílení aniontů. Vytvořené vrstvy mohou být mezi sebou

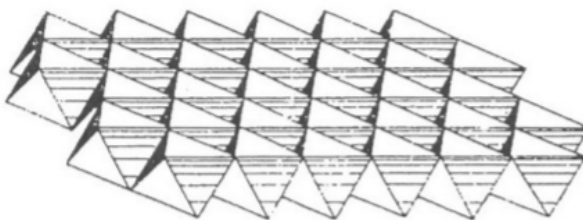
spojeny prostřednictvím vodíkových vazeb, či skupinami kationtů, nebo jednotlivými kationty. Tímto se vytvoří základní jednotka struktury [4].

Tetraedrická síť (T) je dvojrozměrná periodická síť. Utváří se sloučením vrcholů bazálních kyslíků jednotlivých tetraedrů $[\text{SiO}_4]^-$. Vrcholový atom kyslíku směřuje kolmo na rovinu sítě tetraedrů a vytváří spojení s oktaedrickou sítí. Tím se utvoří hexagonální uspořádání struktury, které je vyobrazeno na obrázku 2. Toto uspořádání struktury se vztahuje pouze na teoretický model ideální struktury. V reálné struktuře jsou hexagony deformovány. Deformace struktury vzniká například přítomností příměsí apod. [4].



Obrázek 2: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení s vyznačenou poloviční hexagonální buňkou [4].

Oktaedrická síť (O), která je vyobrazena na obrázku 3, je utvářena díky dvěma těsně uspořádaným rovinám. Jedná se o roviny aniontů O^{2-} , a OH^- . Jednotlivé oktaedry jsou spolu propojeny přes své hrany a vrcholy. Centrálními kationty oktaedrů jsou Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} a Li^+ [5].



Obrázek 3: Oktaedrická síť v polyedrickém zobrazení [4].

Ústřední postavení oktaedrů může být v daném vrstevnatém silikátu obsazeno kationty, nebo zůstat volné. Podle obsazenosti těchto pozic se oktaedrické sítě dále dělí do tří skupin:

- I. Homooktaedrické*
- II. Mesooktaedrické*
- III. Heterooktaedrické*

Homooktaedrické síť lze charakterizovat tak, že v každé trojici přilehlých oktaedrů jsou jejich ústřední postavení obsazeny totožným stylem. Pro mesooktaedrické síť je typickým rysem obsazenost dvou pozic oktaedrů shodným způsobem, avšak třetí pozice je obsazena jinak. V případě heterooktaedrické síť jsou všechny ústřední postavení v trojici přilehlých oktaedrů obsazeny různým způsobem. Na základě obsazenosti ústředních pozic se dále oktaedrické síť dělí na trioktaedrické, dioktaedrické a monoktaedrické. Pokud všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny kationty, jedná se o trioktaedrické síť. V případě, že je jedna ze tří pozic prázdná, jedná se o dioktaedrické síť. V případě monoktaedrické síť je jedna z pozic zaplněná kationty a dvě zbylé pozice jsou prázdné. Pro rozeznání jednotlivých typů oktaedrických sítí je nutná strukturní analýza daného vrstevnatého silikátu [4].

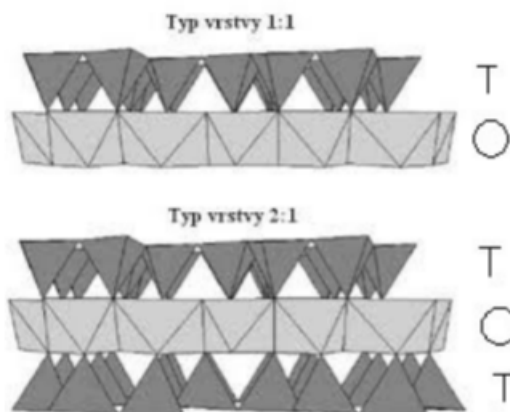
1.1.2. Vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Ve vrstevnatých silikátech dochází buď ke spojení dvou tetraedrických sítí s jednou oktaedrickou, nebo ke spojení jedné tetraedrické a jedné oktaedrické síť [5].

Propojení tetraedrické a oktaedrické síť je provedeno pomocí sdílení roviny kyslíkových atomů, kdy má výsledná vazba polárně kovalentní charakter. Takovéto spojení se nalézá u všech vrstevnatých silikátů, kdy může docházet ke dvěma typům strukturních jednotek, které se označují jako vrstvy. V případě, že tetraedrická a oktaedrická síť obsahuje pouze jednu rovinu kyslíkových atomů, jedná se o vrstvu 1:1. Jestliže k jedné oktaedrické síti přiléhají dvě tetraedrické síť, struktura bude mít dvě přilehlé roviny kyslíků. V tomto případě se jedná o vrstvu 2:1. Vazba mezi takto vzniklými vrstvami je zajištěna pomocí slabých van der Waalsových sil, nebo pomocí kationtů [4]. Vrstvy typu 1:1 a typu 2:1 jsou zobrazeny na obrázku 4.

Uvedené typy propojení jednotlivých tetraedrických a oktaedrických sítí odhadují klad vrstev v kolmém směru k těmto vrstvám. Pro podrobnější rozbor kladu jednotlivých vrstev je nezbytné počítat s tím, že jednotlivé síť mohou být vůči sobě různě natočené nebo posunuté. Tato skutečnost způsobuje, že ze stejných typů sítí lze vytvořit různé periodické, či neperiodické struktury ve směru, který je na vrstvy kolmý. V případě periodických struktur se mezi jednotlivými vrstvami vyskytuje tzv. mezivrství. Toto mezivrství spolu s vrstvou pak

tvoří základní strukturní jednotku vrstevnatých silikátů, která je popsána krystalochemickým vzorcem [4].



Obrázek 4: Znáznornění spojení tetraedrické (T) a oktaedrické (O) sítě [5].

1.1.3. Vlastnosti

1.1.3.1. Náboj na povrchu vrstev a na hranách

U vrstev typu 1:1 lze chemické složení vyjádřit krystalochemickým vzorcem následovně: $M_6T_4O_{10}(OH)_8$. V případě předpokladu o polovinu menší základní buňky, se používá zmíněný vzorec redukovaný na polovinu. V případě elektroneutrality vrstvy je celkový náboj roven nule. Souhrnný náboj aniontů musí být roven počtu kationtů [4].

U typu vrstev 2:1 lze chemické složení vyjádřit krystalochemickým vzorcem následovně: $M_6T_8O_{20}(OH)_4$. Stejně jako u typu vrstvy 1:1 lze uvažovat buňku redukovanou o polovinu. Elektroneutralita této vrstvy je podmíněna stejně jako v předchozím případě. Existuje mnoho kombinací konkrétních kationtů, které by vyhovovaly této podmínce. Avšak u reálných struktur typu 2:1 je finální náboj vrstvy záporný. Tento náboj se poté vyrovnává kationty, které obsahuje mezivrství [4].

1.1.3.2. Výměnná kapacita kationtů

Výměnná kapacita kationtů (*Cation Exchange Capacity: CEC*) udává počet kladných iontů vázaných na povrch se záporným nábojem. Jedná se o hodnoty všech vyměnitelných kationtů, které je daný minerál schopný pojmout do své struktury při daném pH. Velká část používaných metod stanovení využívá neutrálního pH, kdy je proveden proces sycení jílového

minerálu kationty. Kationty jsou v mezivrstevném prostoru poutány pouze slabými elektrostatickými silami, lze je tedy vyměnit jinými kationty [5].

CEC je ovlivňováno výměnou jednotlivých kationtů v tetraedrech a oktaedrech. Výměnou kationtů dochází k vytvoření náboje. Tento náboj není nijak ovlivněn pH použitého prostředí, a CEC je považována za konstantní. Další proces, který má vliv na CEC, je rozklad aluminolových skupin Al-OH na hranách, kdy se jedná o proces závislý na pH [5].

S jílovými minerály se také pojí výměnná kapacita aniontů, které se adsorbují třemi různými způsoby. Jedná se o elektrostatické interakce částic na hranách použitého minerálu, výměnu OH na hranách a na povrchu kaolinitu, nebo o skutečnost, že jsou anionty spolu s polyvalentními kationty ve výměnných pozicích [5].

2. Kaolinit

Kaolinit je jílový minerál, který je hlavní složkou kaolínu. Zvětrávání a hydrotermální přeměna živcových hornin je proces, kterým tato hornina vzniká. Z těchto hornin poté vznikají jíly, jejichž podstatnou částí je právě kaolinit. Kaolinit je hojně využíván pro výrobu papíru, keramiky, žáruvzdorných materiálů apod. Takovéto široké využití kaolinitu vychází především z jeho jemného zrna, snadné dispergovatelnosti, chemické inertnosti, nízké abraze a nízké ceny [4].

V souvislosti s výskytem ložiska kaolinitu má tento jílový minerál rozdílně uspořádanou strukturu i velikost částic. S výskytem dále souvisí i možné příměsi kaolinitu, kdy mezi nejčastější patří illit, montmorillonit, halloysit apod. [4]. Hlavní vlastnosti kaolinitu jsou shrnuty v Tabulce 1.

Tabulka 1: Chemické a fyzikální vlastnosti kaolinitu [4].

minerál	kaolinit
krystalická soustava	triklinická
tvrdost	1,5–2 (podle Mohsovy stupnice)
hustota	2,6 [g/cm ³]
štěpnost	dokonalá ve směru [001]
barva	bílá, šedobílá
lesk	matný, perleťový
krystaly	hexagonální lupínky

2.1. Struktura

Kaolinit je vrstevnatý silikát s kladem vrstev typu 1:1. U kaolinitu jsou jednotlivé vrstvy na sebe vázány vodíkovou vazbou, jenž způsobuje dobrou štěpnost podél bazálních rovin a měkkost. V případě vrstvy 1:1, je rovina aniontů oktaedrické sítě, která je položena vedle tetraedrické sítě následující vrstvy, tvořena OH skupinami. Jedná se o základní podmínku pro vznik mezivrstevních vodíkových vazeb O-H...O. Část vodíkové vazby značená jako O-H se popisuje jako donor. Směřuje od oktaedrické k tetraedrické síti následující vrstvy. Část vodíkové vazby H...O, která se popisuje jako akceptor, je uskutečněna mezi atomem vodíku a atomem kyslíku. Jedna vrstva je tvořena jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sítí. Krystalochemický vzorec základní strukturní jednotky kaolinitu je $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [4].

2.2. Kaolinit jako matrice pro ukotvení nanočástic

Nanočástice jsou součástí každodenního života všeho okolo nás. Hlavním problémem jsou nanočástice, které vznikají jako vedlejší produkt průmyslových procesů. Díky své velikosti dokáží proniknout téměř kamkoli [8]. Zatím se jeví jako nejlepší řešení tohoto problému ukotvení těchto tzv. nechtěných nanočástic na povrch vhodného nosiče. Adsorbování nanočástic na povrch nosiče umožňuje jejich snadnou manipulaci. Z dosavadních experimentů se ukázalo, že jako vhodné nosiče nanočástic jsou právě jílové minerály, zejména kaolinit. Při absorpci nanočástic na povrch kaolinitu nedochází ke snížení vlastností, které samotné nanočástice mají. Spojením kaolinitu a nanočástic vzniká nový materiál, který kombinuje vlastnosti nosiče i nanočástic. Z tohoto důvodu se takovéto ukotvování neděje pouze v závislosti s nechtěnými nanočásticemi, ale také cíleně pro získání nových materiálů s unikátními vlastnostmi [9].

3. Sulfid zinečnatý

3.1. Prvky zastoupeny v sulfidu zinečnatém

3.1.1. Síra

Síra (S) se může vyskytovat v mnoha alotropických formách. Jedná se o značně reaktivní prvek za normální teploty, což je dáno štěpením vazeb mezi atomy síry. Zvýšením teploty se zvýší její reaktivnost. Síra a její reaktivita je závislá na molekulové formě

reagujících částic. Síra se slučuje téměř se všemi prvky periodické soustavy. Poté vznikají oxidy síry, sulfidy, sulfany, halogenidy, oxokyseliny síry a další sloučeniny [10].

Sulfidy se v přírodě vyskytují ve formě minerálů a rud, které jsou surovinou používanou pro výrobu kovů. Samostatné sulfidy kovů se v přírodě nevyskytují, často jsou připravovány uměle v laboratořích. Mohou být připraveny řadou reakcí, ovšem výsledný produkt často obsahuje nestechiometrické fáze, a proto pro přípravu čistých sulfidů kovů musí být použity ještě další rafinační technologie. Mezi nejčastější metody pro přípravu sulfidů patří přímé slučování prvků, redukce síranu uhlíkem, srážení sulfanem z okyselených vodných roztoků a saturace alkalických roztoků hydroxidů sulfonem [10].

Sulfidy kovů mají různou strukturu v závislosti na tom, s čím síra reaguje (alkalické kovy, přechodné prvky apod.). V případě ZnS se jedná o strukturu typu sfaleritu. V tomto případě jsou atomy síry i kovu uspořádány tetraedricky [10].

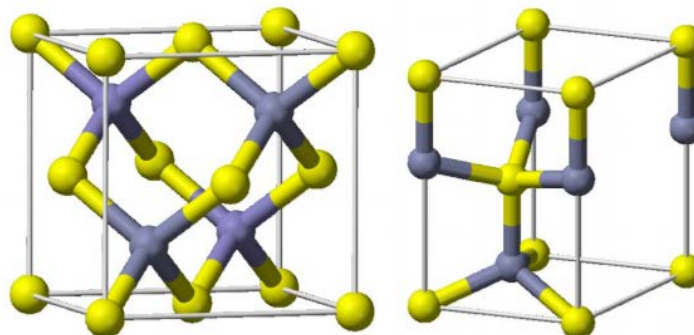
3.1.2. Zinek

Zinek (Zn) je lesklá, pevná látka stříbrné až namodralé barvy. Na vzduchu obsahujícím vlhkost rychle ztrácí svůj lesk. Zinek má hexagonální těsně uspořádanou mřížku. Při normální teplotě je křehký, se zvýšením teploty se stává tažný. Patří mezi snadno tavitelné kovy. Jedná se o přechodný prvek, který má valenční elektrony v d-sféře. Snadno se slučuje se sírou, kyslíkem a halogeny. Dále pak s fosforem, arsenem, dusíkem, tellurem a selenem. Tím vzniká celá řada sloučenin. Hlavními zdroji zinku jsou rudy s obsahem ZnS (sfalerit, blejno zinkové) a ZnCO_3 (smithsonit, kalamín) [10].

3.2. ZnS obecně

Sulfid zinečnatý má chemický vzorec ZnS. Jedná se o anorganickou sloučeninu zinku a síry. Atomy zinku a síry jsou ve struktuře ZnS spojeny kovalentní chemickou vazbou polárního charakteru. ZnS je bílá, krystalická látka. Molární hmotnost je 97,44 g/mol a hustota je 4,1 g/cm³. Teplota tání této sloučeniny je 1185 °C. ZnS lze v přírodě najít v podobě minerálu sfalerit. Sfalerit je tmavé až černé barvy, což je způsobeno především přítomností nečistot. Patří mezi křehké materiály s nízkou houževnatostí, tato skutečnost omezuje jeho následné aplikace [11].

ZnS krystalizuje ve dvou krystalických formách. Obě formy jsou polymorfní. Jedna forma je kubická (sfalerit) a druhá forma je hexagonální (wurtzit). Obě zmíněné formy jsou vyobrazeny na obrázku 5.



Obrázek 5: Struktura sfaleritu (vlevo) a wurtzitu (vpravo).

V případě kubické modifikace se využívá stálosti při nízkých teplotách. Méně častá hexagonální modifikace je stabilní při vysokých teplotách. Při teplotě okolo 1020 °C a za normálního tlaku dochází k přeměně z kubické formy na formu hexagonální. Síra spolu se zinkem mají v obou krystalografických modifikacích tetraedrické uspořádání [11], [12]. ZnS patří mezi polovodiče. Energie zakázaného pásu je 3,6–3,9 eV. Má skvělou chemickou odolnost vůči oxidaci a hydrolýze [13]. Hlavní vlastnosti ZnS jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2.: Chemické a fyzikální vlastnosti ZnS [11].

chemický vzorec	ZnS
polymorfní krystalické formy	sfalerit, wurtzit
hustota	4,1 [g/cm ³]
teplota tání	1 185 [°C]
molární hmotnost	97,44 [g/mol]
vzhled	bílá, krystalická látka
rozpuštěnost	málo rozpustný až nerozpustný ve vodě
krystalová struktura	krychlová, hexagonální

3.3. Nanometrické ZnS

Nanočástice ZnS jsou vyráběny v široké oblasti tvarů a s tím souvisejících vlastností. Částice ZnS mohou mít kulovitý tvar, tyčovitý i trubkovitý tvar, a v různém rozmezí tloušťky tvoří i tenké vrstvy. Díky této univerzálnosti tvaru částic, lze ZnS navrhovat s ohledem na dimenze. Tím se oblast možných tvarů rozšíří o dráty, pásky, pásy a kvantové tečky. Tvar a velikost částic závisí na použité metodě přípravy, kdy změnou podmínek dané metody, lze měnit parametry částice [14].

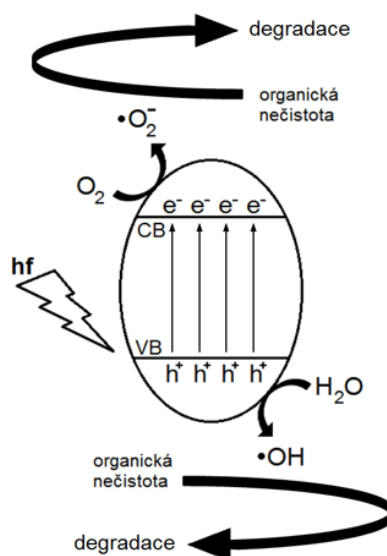
Pro zlepšení vlastností a aplikační účinnosti tenkých vrstev se ZnS modifikuje vložením jiného prvku do své struktury. Dopování polovodičů dalšími prvky má vliv na jejich fyzikální vlastnosti. Do mřížky ZnS, se dopují ioty přechodných kovů nebo kovů vzácných zemin. V závislosti na dopovaném prvku lze modifikovat zakázaný pás ZnS, čímž se usnadní excitace elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Když je velikost dopovaného prvku větší než velikost zinku, dochází ke vzniku nedokonalostí, které se projevují jako viditelné emise ve vzorcích [15], [16].

Nanokrystaly ZnS jsou studovanou oblastí především v souvislosti s jejich optickými a elektronickými vlastnostmi, které jsou závislé na velikosti částic, tvaru částic a složení [17]. Má vysoký index lomu. Je transparentní pro viditelnou a infračervenou oblast spektra. Díky tomu je využíván při výrobě displejů, diod, laserů, infračervených čoček, optických senzorů apod. [13].

Hlavním ekologickým problémem současnosti je znečištění vody zapříčiněné průmyslovými odpady obsahující barviva. Tento problém je řešitelný degradací nežádoucích barviv ve vodě. Toto je možné pomocí nanostrukturovaného ZnS, které při vhodné expozici světla působí jako katalyzátor pro snížení množství odpadních látek. Pro zlepšení fotokatalytických účinků se volí různá morfologie částic. Dále se klade pozornost na velikostní rozmezí částic a na přípravu těchto částic [18].

3.3.1. Fotokatalytické vlastnosti

Fotokatalytické metody jako způsob čištění odpadních vod je dána zejména rychlou oxidací, vysokou účinností, tvorbou polycyklických produktů a oxidací polutantů. Fotokatalýza je chemický proces rozkladu látek. Při tomto chemickém procesu se využívá přítomnost katalyzátoru podporovaného světelným zářením. V polovodičových materiálech absorpce fotonu, jehož energie je větší, nebo rovna energii zakázaného pásu, způsobí excitaci elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu. Tím vznikne pár elektron-díra. Tyto vzniklé páry následně mohou vytvářet volné radikály v soustavě pro redoxní sloučeniny adsorbované na povrchu fotokatalyzátoru. Hydroxylové radikály vzniklé sekundárně kontaktem excitované molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry, jsou účinným oxidačním činidlem organických látek, které rozkládají polutanty v daném médiu [19]. Fotokatalytický proces je vyobrazen na obrázku 6.



Obrázek 6: Fotokatalytický proces [20].

U polovodičových materiálů může fotokatalytická aktivita podléhat třem zásadním faktorům. Jedná se o vlastnost absorpce světla polovodičem, rychlost redoxních reakcí a rychlost rekombinace nosičů náboje. Jednotlivé faktory se odvíjí od krystalové struktury polovodiče a jeho morfologických, či povrchových vlastností. Struktura, velikost a tvar daného polovodiče závisí na metodě výroby a na jejich reakčních podmínkách. Chování částic vzhledem k jejich velikosti se zřetelně projeví při zmenšení do oblasti nanoměřítka. Nanočástice se vyznačují tím, že mají vysoký měrný povrch vzhledem k jejich vnitřnímu objemu. To má za důsledek zvýšení jejich reaktivity a tím i zvýšení redoxního potenciálu při fotokatalýze [19].

3.3.2. Toxicita

S ohledem na vývoj ve všech oblastech vědy a výzkumu, je nutné zajímat se také o možný dopad nových technologií. Nanočástice jako takové mají nespočet výhod, kterých se využívá v mnoha oblastech. Na druhou stranu vše sebou nese nějaká rizika [21].

Nejen samotným zacházením, ale také likvidací nebo recyklací (materiálů, odpadů apod.), se mohou nanočástice dostat všude okolo nás. Pro tyto částice malých rozměrů je velmi snadné vstoupit do lidského těla prostřednictvím inhalace nebo dermální expozice apod. Právě díky své velikosti se nanočástice dokáží vyhnout imunitnímu systému a vniknout do oběhového aparátu člověka. V případě, částic, které jsou menší než buňky, mohou tyto částice proniknout buněčnými stěnami, následně vstupovat do organel, a tím narušovat fyziologii

buněk. To vede k poškozování buněk, kdy v krajním případě může dojít až k destrukci buňky. Toto se děje s ohledem na množství a druhu nanočástic. Nanočástice se z lidského těla nemají jak dostat ven a samotné tělo je zatím neumí odbourávat. Dosavadní studie v této oblasti poukazují na to, že se nanočástice v lidském těle začnou hromadit [21].

3.4. Příprava nanočástic ZnS

Pro přípravu ZnS v mikroměřítku a nanoměřítku lze využít mnoho metod. Mezi běžně používané metody pro přípravu nanočástic ZnS patří metody, které zahrnují precipitační syntézu ve vodných nebo organických médiích. Dále pak hydrotermální metoda, metoda sol-gel, sonochemická mikrovlnná metoda, mikrovlnná metoda, mikroemulzní metoda, solvotermální metoda a CVD/PVD metody. Některé z výše vyjmenovaných metod zahrnují drahé instrumentální vybavení a složité postupy, které souvisí zejména s tepelným odpařováním, chemickým ukládáním par a likvidací organických rozpouštědel. Z tohoto hlediska se jedná o velmi nákladné metody. Mezi metody nízkých vynaložených nákladů patří hydrotermální a solvotermální metoda [13].

V následujícím textu je hydrotermální syntéza přípravy nanočástic ZnS popsána důkladněji, jelikož touto metodou byly laboratorně připraveny vzorky fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit. Tyto vzorky byly připraveny v rámci diplomové práce obhájené v AR 2017/2018, kdy tyto výsledky budou dále srovnány s teoretickým modelem [22].

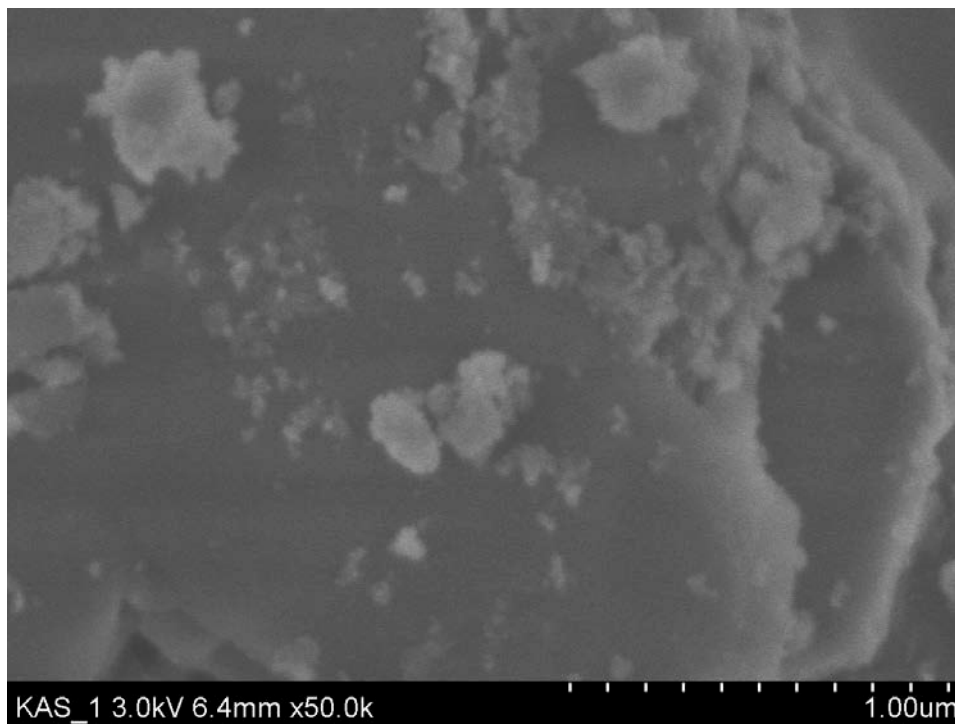
3.4.1. Hydrotermální syntéza

Hydrotermální syntéza je metoda přípravy nanočástic. Sestává z hydrolýzy a kondenzace soli kovu za přítomnosti hydrotermálního media, což bývá voda. Nutnou podmínkou je vysoká teplota a tlak procesu [23]. Tato metoda přípravy částic probíhá v autoklávu, který udržuje teplotní gradient. Spočívá v růstu krystalů, kdy je jejich růst ovlivňován rozpustností použité sloučeniny ve vodě při vysoké teplotě a tlaku. Tímto procesem lze vytvořit stabilní krystalické fáze [24], [23].

Pro přípravu výchozího materiálu fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit, jehož modely byly studovány v této práci, byly použity prekursor chlorid zinečnatý ($c = 0,5 \text{ M}$), a sulfid sodný ($c = 1 \text{ M}$). Celá syntéza probíhala za stálého míchání, při konstantní teplotě 100°C . Během syntézy, která trvala čtyři hodiny, byl přidán kaolinit, který sloužil jako

matrice pro ukotvení nanočástic ZnS. Dále byla výsledná sraženina odstředěna a promyta destilovanou vodou. Produkt byl následně vysušen při 100 °C a označen jako vzorek KAS_1 [22].

Tento vzorek byl analyzován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Fotografie na obrázku 7 ukazuje, že ZnS na povrchu kaolinitu roste [22].



Obrázek 7: Snímek vzorku KAS_1 pořízený na SEM [22].

4. Molekulární modelování

Molekulární modelování se používá jako nástroj pro interpretaci experimentálních výsledků a pro návrhy nových struktur materiálů s požadovanými vlastnostmi. Základní myšlenkou je, že vlastnosti jako jsou reaktivita, stabilita apod. souvisí právě s molekulární strukturou. Tedy lze říci, že se jedná o oblast, která se zabývá napodobováním chování atomů a molekul, kdy je důležitý atomární popis těchto systémů. Metody molekulárního modelování zahrnují teoretické i výpočetní postupy. Jestliže existují algoritmy pro výpočty struktur s předem danou stechiometrií, je zde možnost vývoje takových algoritmů, které budou vhodné pro výpočet molekulárních vlastností jen na základě vypočtené struktury a naopak. Pro vytvoření platného iniciálního modelu dané struktury je nutné nejdříve tuto krystalovou strukturu (ať už byla experimentálně připravena nebo ne) přichystat v modelovacím

trojrozměrném prostředí, nebo ji získat z databáze. Takový model lze dále upravovat a následně podrobit výpočetním metodám [25].

V současné době lze na molekulární modelování nahlížet pomocí dvou přístupů. První přístup se uvažuje jako kvantově-mechanický. Tento přístup je založen na řešení vlnové funkce elektronů. Je výpočetně náročný, ale přesný. Právě z důvodu výpočetní náročnosti se u tohoto přístupu omezuje maximální počet částic, které mohou být v daném modelu obsaženy, řádově na 10^2 až 10^3 atomů. Druhý přístup se uvažuje jako molekulárně-mechanický, jehož předností je celkové zjednodušení výpočtu. Zde jsou jednotlivé atomy popisovány jako tuhé koule nesoucí náboj. Jejich vazebné interakce jsou charakterizovány pomocí vlastností různě tuhých pružin. Nevazebné interakce objasňují vodíkové můstky, van der Waalsovy síly a elektrostatické síly. Díky zjednodušení, které tato metoda nabízí, lze simulovat systémy o vyšším počtu atomů, řádově 10^5 . Oba přístupy je možno spojovat či jinak kombinovat [1].

4.1. Molekulární modelování prostřednictvím silových polí

4.1.1. Silové pole

Silová pole vypočítávají interakční síly, které působí na příslušné atomy a odhadují potenciální energii studovaného systému. Jedná se o hlavní prvky pro modelování interakcí mezi atomy studovaných systémů. Používají se jako základní složky pro široké spektrum metod molekulárního modelování [26].

U molekulárně-mechanického přístupu je silové pole označení pro předem daný soubor parametrů. Jedná se o parametry, které dávají informace o typu vazby mezi jednotlivými atomy, geometrii vazeb, působící interakce apod. [27]. Tyto parametry jsou udány pro každý prvek. Jednotlivé prvky mají schopnost se vázat k jiným prvkům, tedy musí být součástí těchto parametrů, také chování prvků v jejich okolí (například síra v ZnS a síra v H₂SO₄) [25].

Parametry ze souboru jsou dále použity jako členy pro potenciálovou funkci. Z použitých členů se pro konkrétní model získá potenciální energie. Celková potenciální energie daného modelu je závislá na geometrii modelu. V případě, že je model složený z více struktur, je celková energie závislá také na jejich vzájemné poloze [25].

Ve strukturách materiálů se mohou vyskytovat dva druhy interakce, a to vazebné a nevazebné. Nevazebné interakce jsou charakteristické popisem silového působení mezi

atomy, které neobsahují vazbu. Energie v tomto případě představuje součet dílčích energií všech nevázaných atomů. Nevazebné interakce mohou být v podobě elektrostatické síly, kdy atomy na sebe působí svými náboji. Dále van der Waalsovy síly, které zahrnují přitažlivé a odpudivé síly působící mezi atomy [25], [28].

Vazebné interakce popisují silové působení mezi atomy, které jsou spojeny vazbou. V tomto případě silové pole popisuje typ vazby mezi jednotlivými atomy, geometrii vazeb, působící interakce apod. To, jak se tyto parametry změní v průběhu modelování, udává, v jaké míře je daný model stabilní. Čím je celková potenciální energie modelu nižší, tím je stabilnější. S tím souvisí také možná existence či naopak neexistence posuzovaného systému. S vyšší stabilitou je pravděpodobnost existence popisované struktury vyšší [25], [28].

Nevazebné interakce jsou charakteristické popisem silového působení mezi atomy, které neobsahují vazbu. Energie v tomto případě představuje součet dílčích energií všech nevázaných atomů. Nevazebné interakce mohou být v podobě elektrostatické síly, kdy atomy na sebe působí svými náboji. Dále van der Waalsovy síly, které zahrnují přitažlivé a odpudivé síly působící mezi atomy [25].

4.1.1.1. Druhy silových polí

V závislosti na tom, jak jsou údaje pro dané silové pole získány, lze pro sestavení silového pole použít tři možnosti. První oblastí jsou silová pole sestavená podle experimentu (empirické metody). V tomto případě mohou být jednotlivé údaje získány například pomocí spektroskopických měření nebo rentgenové difrakce. V druhé oblasti jsou silová pole sestavována neempirickým postupem. Údaje potřebné k sestavení jsou získávány pomocí kvantově-mechanických výpočtů (ab initio silové pole). Nebo lze zkombinovat oba zmíněné postupy a získat tím třetí oblast silových polí (semiempirická silová pole) [29].

Dále se silová pole dělí do dvou skupin v závislosti na tom, zdali slouží jako knihovny nábojů, nebo se musí příslušné náboje atomů vypočítat. Mezi silové pole poskytující náboje jednotlivým atomům patří např. silová pole COMPASS (Condensed-Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) [30], CVFF (Consistent Valence Force Field) [31] a PCFF (Polymer Consistent Force Field) [32]. Příkladem silového pole, u kterého je nutný výpočet nábojů jednotlivých atomů je UFF (Universal Force Field) [26].

UFF je obecné silové pole, které je určené pro práci se všemi atomy periodické tabulky s atomovým číslem nižším než 103 [26]. Patří do skupiny ab initio silových polí. Zahrnuje parametry založené na prvku, jeho schopnosti spojovat se s dalšími atomy a jeho hybridizaci. Toto je obrovská výhoda vůči jiným silovým polím. Řadí se mezi pole bez reaktivní síly, tedy není možné, aby docházelo k vytvoření nebo lámání kovalentních vazeb. Skutečnost, že se jedná o obecnou metodu, je UFF ve srovnání s jinými metodami, méně přesná. Uvádí se, že UFF je nejjednodušší silové pole v závislosti na jeho výpočetní složitosti. Zásadním rozdílem UFF vzhledem k jiným silovým polím je, že nemůže překonat vodíkové vazby, protože nevyužívá parciálních energií z elektrostatických interakcí [33]. Z důvodu tohoto problému bylo pro UFF vyvinuto rozšíření. Toto rozšíření spočívá ve schopnosti plynule zvládnout topologické změny modelovaných systémů. Jedná se o pole s reaktivní silou. Toto pole umožňuje tvorbu a lámání kovalentních vazeb, změny v pořadí vazeb a hybridizace atomů. Díky tomu mohou struktury v průběhu simulace nebo úprav procházet významnými úpravami, pro dosažení aktuální organizace zúčastněných atomů. Toto rozšíření a s tím větší univerzálnost UFF přichází na úkor nižší přesnosti [26].

4.1.2. Výpočet náboje

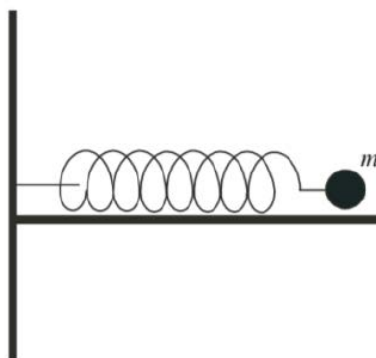
Jak již bylo zmíněno výše, některá silová pole obsahují vlastní náboje příslušející jednotlivým atomům, a některá nikoliv. V případě využití silového pole, které neobsahuje vlastní náboje, je nutno tyto náboje atomů dopočítat. Jeden z běžně používaných přístupů pro výpočet náboje je metoda vyrovnávání nábojů (Charge Equilibration: QEq) [34].

Poznatky týkající se rozdělení náboje v molekulách jsou klíčové pro určení elektrostatických energií v molekulární mechanice. Existuje však pouze několik málo molekul, pro které je toto rozdělení náboje známo. Z tohoto důvodu existuje obecné schéma pro předpověď nábojů, založené na geometrii a experimentálních atomových vlastnostech pro použití v simulačních modelech. Vstupními daty jsou atomové ionizační potenciály, elektronová afinita a atomové poloměry. Na základě těchto parametrů je vytvářen chemický potenciál. Klade se zde požadavek shodných chemických potenciálů, který vede k rovnovážným nábojům, závislejícím na geometrii. Tento přístup vede ke shodě s experimentálními dipólovými momenty a s atomovými náboji získanými z elektrostatických výpočtů ab initio [34].

QEq poskytuje možnost reagovat na změny v prostředí a změny aplikovaných polí. Tuto metodu lze aplikovat na jakýkoli materiál (keramika, kovy, biologické struktury apod.) [34].

4.1.3. Vibrační pohyb molekul

Pro popis sil působících mezi atomy se používá aproximace. Jedná se o aproximaci, kdy se síly mezi jednotlivými atomy nahradí vibračním pohybem. Pro představu se používá hmotný bod (na obrázku 8 označený jako m) přichycený na pružině. Tento hmotný bod je umístěn v horizontální poloze a jsou zanedbány třecí síly. Systém je v rovnovážném stavu [27].



Obrázek 8: Hmotný bod uchycený na pružině (upraveno podle [27]).

Pro označení pružiny v rovnovážném stavu se používá R_e a pro délku pružiny R . Pokud dojde k pohybu hmotného bodu a tím natažení pružiny, ke které je uchycen, dojde k vytvoření síly, jejíž úkolem je vrátit systém zpět do rovnovážného stavu, označované F_s . Po změně polohy hmotného bodu lze prodloužení vyjádřit:

$$\Delta R = R - R_e \quad (1)$$

Z tohoto lze odvodit, že zpětně působící síla je přímo úměrná prodloužení pružiny (Hookův zákon):

$$F_s = -k_s (R - R_e) \quad (2)$$

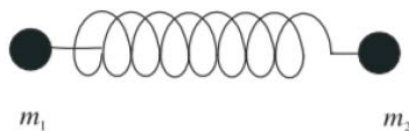
Konstanta k_s značí sílu dané pružiny. Hookův zákon pro jednoatomový systém je použitelný jen pro malé výchylky hmotného bodu od jeho rovnovážné polohy [27].

Běžně nedochází k pohybu pouze jednoho atomu. Z tohoto důvodu existuje model, který je bližší reálnému stavu systému. Pro představu se zavádí vibrační pohyb dvouatomové molekuly (vyobrazeno na obrázku 9). V tomto případě se uvažuje hmotnost atomů spojených pružinou (aproximace pomocí vazby harmonickým oscilátorem), které se označují m_1 a m_2 . U tohoto modelu se uvažuje pohyb pouze v ose pružiny (osa x). V závislosti na dané ose jsou souřadnice atomů označovány x_1 a x_2 . R_e udává délku pružiny v rovnovážném stavu a R udává výchylku pružiny:

$$R = x_2 - x_1 \quad (3)$$

Prodloužení pružiny je:

$$\Delta R = x_2 - x_1 - R_e \quad (4)$$



Obrázek 9: Dvouatomový model [27].

Pokud dojde k pohybu jednoho nebo obou atomů v modelu, a tím natažení pružiny, ke které je atom uchycen, dojde k vytvoření síly, jejíž úkolem je vrátit systém zpět do rovnovážného stavu, označované F_s . Pro případ obou atomů lze F_s popsat pomocí Newtonova zákona [27].

Druhý Newtonův zákon pro první atom:

$$F_s = ma = -k_s(x_2 - x_1 - R_e) \quad (5)$$

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -k_s(R - R_e) \quad (6)$$

Druhý Newtonův zákon pro druhý atom:

$$m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k_s(R - R_e) \quad (7)$$

Tyto dva stručně zmíněné modely udávají základ molekulární mechaniky [27].

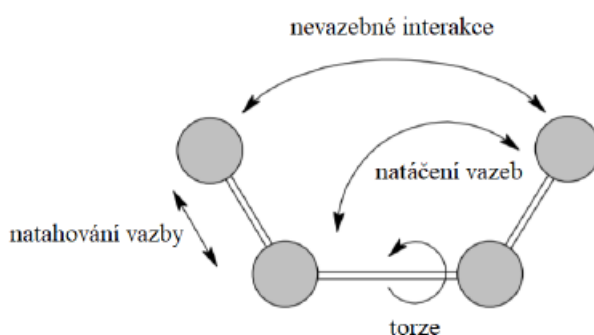
Reálné materiály jsou složeny z velkého počtu atomů, a zde by zmíněné modely byly nedostačující. Tedy v případech, které obsahují více atomů, se využívá princip založený na tom, že daná molekula obsahuje N atomů. Polohy jednotlivých atomů jsou $3N$ kartézských

souřadnic, kdy z celkového počtu se 3 souřadnice shodují s těžištěm a 3 souřadnice jsou shodné s orientací molekuly v hmotném středu. Pomocí těchto informací lze určit počet stupňů volnosti p . Následně lze pomocí matematických aparátů daný problém specifikovat, kdy se nejčastěji využívá maticového zápisu [27].

4.1.4. Molekulární mechanika

Jedná se o nekvantovou mechanickou metodu, která se používá k výpočtu energie a vlastností struktur materiálu na atomární úrovni. Potenciální energie systému je popisována prostřednictvím množiny potenciálu energetické rovnice. U molekulární mechaniky se pro výpočet energie používá soubor parametrů, jenž je označován jako silové pole [28].

Molekulární mechanika je definována pomocí čtyř základních parametrů (obrázek 10). Jedná se o deformační energii vazby (natahování vazby), valenční úhel deformační energie (ohyb vazby), torzní energii deformace úhlu (torze vazby) a interakční energii (nevazebné interakce) [25].



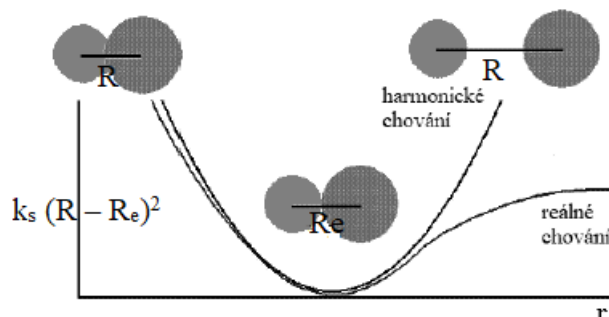
Obrázek 10: Čtyři základní silové složky působící mezi atomy (upraveno podle [28]).

4.1.4.1. Deformační energie natahování vazby

V případě dvou atomů spojených vazbou, kdy dochází k deformaci této vazby, je energie, která s tímto jevem souvisí, dána Hookovým zákonem. Pro označení vazby v rovnovážném stavu se používá R_e a pro délku vazby R . Parametr k_s udává tuhost vazby mezi atomy. Pokud dojde k pohybu jednoho nebo obou atomů a tím natažení vazby, ke které je atom uchycen, dojde k vytvoření síly, jejíž úkolem je vrátit systém zpět do rovnovážného stavu (smrštění vazby), označované F_s [27]. Parametry udávající tuhost vazby mezi atomy a

rovnovážný stav jsou typické pro konkrétní vazbu a povahu zkoumaných atomů (například vazby mezi atomy C-C a C-H jsou jinak dlouhé i jinak silné). Na obrázku 11 je znázorněna oscilace dvou atomů [25].

$$\text{Deformační energie natahování vazby: } E_s = \sum k_s (R - R_e)^2 \quad (8)$$

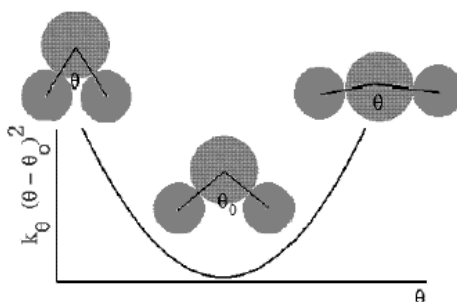


Obrázek 11: Znázornění oscilace dvou atomů (upraveno podle [25]).

4.1.4.2. Deformační energie ohybu vazby

Hookův zákon udává energii související s ohybem vazby. Pro označení úhlu vazeb v rovnovážném stavu se používá θ_0 . Parametr k_θ udává tuhost vazby mezi atomy v ohybu. Parametry udávající tuhost vazby mezi atomy a rovnovážný stav jsou typické pro trojice zkoumaných atomů (například vazby mezi trojicí atomů C-C-C). Energie ohybu vazby se dá matematicky vyjádřit pomocí paraboly, kdy parametry k_s a k_θ udávají její strmost. Znázornění oscilace dvou atomů je uvedeno na obrázku 12 [25].

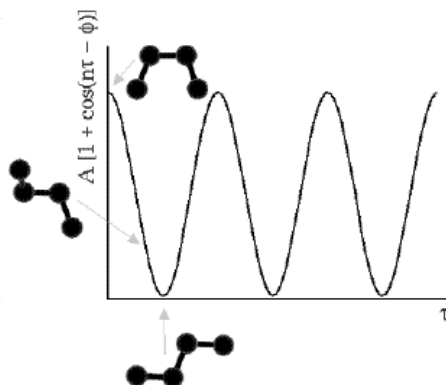
$$\text{Deformační energie ohybu vazby: } E_\theta = \sum k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$



Obrázek 12: Znázornění oscilace dvou atomů (upraveno podle [25]).

4.1.4.3. Deformační energie torze vazby

Tuto energii lze znázornit periodickou funkcí, kde parametr A značí amplitudu, n periodicitu, τ je úhel natočení a ϕ je posun křivky. Je nutné rozlišovat, zdali se jedná o torzi kolem jednoduché vazby, nebo kolem násobné vazby, jelikož se jedná o dva různé mechanismy. Parametry pro energii torze vazby mezi atomy je specifická pro čtveřici atomů. Periodická funkce znázorňující závislost energie na torzi vazeb je uvedena na obrázku 13 [25].



Obrázek 13: Periodická funkce znázorňující závislost energie na torzi vazeb (upraveno podle [25]).

4.1.4.4. Nevazebná interakční energie

Nevazebné interakce jsou charakteristické popisem silového působení mezi atomy, které neobsahují vazbu. Energie v tomto případě představuje součet dílčích energií všech nevázaných atomů. Nevazebné interakce mohou být v podobě elektrostatické síly, kdy atomy na sebe působí svými náboji. Dále van der Waalsovy síly, které zahrnují přitažlivé a odpudivé síly působící mezi atomy [25], [28].

4.1.5. Minimalizace energie modelu

Elementární úlohou molekulárního modelování je nalezení výhodného energetického stavu studovaného systému. Tento proces se označuje jako geometrická optimalizace systému a spočívá v minimalizaci jeho energie [25].

Geometrická optimalizace sestává ze dvou kroků. Nejdříve dochází k vyhodnocení energie studovaného systému. Následně proběhne změna struktury tak, aby celková

potenciální energie byla co nejnižší. Jedná se o proces, který se skládá z více postupných kroků, konvergujících k hledanému minimu. Kroky minimalizace energie systému, jsou složeny, z postupného hledání nejbližšího možného minima, od bodu, kde se daný krok nachází. Pro nalezení takového uspořádání atomů, aby byla energie co nejnižší, musí jednotlivé kroky (strukturních změn/iterací) konvergovat ke globálnímu minimu celkové potenciální energie [25].

Potřebné množství strukturních změn je závislé na složitosti studované struktury a na použitém algoritmu pro hledání energetického minima. Existuje obrovský počet strukturních uspořádání, kdy každému jednomu uspořádání struktury náleží určitá hodnota energie. Tato hodnota energie pro jedno z možných uspořádání struktury reprezentuje bod na potenciálové ploše (dále jen PP). Tedy úkolem geometrické optimalizace je nalezení takového uspořádání zkoumané struktury, která je globálním minimem PP. Tento proces spočívá v tom, že je na PP zvolen bod, který udává počáteční potenciální energii. V následujícím kroku je hledán bod PP, který má nižší energii, než bod předchozí. Tento postup se opakuje až do získání konvergenčního kritéria [35].

Samotný optimalizační proces sestává z jednoho nebo z kombinace většího množství algoritmů. Mezi nejčastěji používané algoritmy patří Newtonova-Raphsonova metoda, metoda konjugovaných gradientů a metoda nejvyššího spádu [25].

4.1.6. Optimalizační algoritmy

Metoda nejvyššího spádu se využívá zejména na začátku optimalizačního procesu (prvních 10 až 100 kroků). Kroky se dějí na potenciálové ploše, ve směru největší změny. Jednotlivé kroky, které na sebe navazují, jsou kolmé ke směru gradientu v kroku předchozím. Když se algoritmus dostane do bodu blízkého minimu, gradient začne nabývat nízkých hodnot a proces se zpomalí [27].

Metoda konjugovaných gradientů je velmi podobná metodě nejvyššího spádu. K určení směru, kterým se algoritmus vydá, se využívá všech gradientů v krocích předchozích. To poskytuje rychlejší a přímější cestu k hledanému minimu. Ovšem konjugované nejsou gradienty, ale směry. To znamená, že algoritmus neporuší získané minimum z předchozího kroku [27].

Newtonova-Raphsonova metoda se řadí na konec optimalizačního procesu. Je velmi rychlá, a v okolí hledaného minima rychle konverguje. K nalezení minima využívá gradient a Hessovu matici [27].

4.2. Kompatibilita

Molekulární modelování požaduje pátrání po nejlepších možných krystalografických polohách struktur vůči sobě. V případě objevení takové polohy nanočástic vůči nosiči (substrátu), dává možnost simulacím na vyšší úrovni, kdy je možné prozkoumat například odlišné velikosti a tvary nanočástic [36].

Hledání vyhovující orientace je dlouhotrvající proces, a to díky skutečnosti, že existuje velké množství (h k l) rovin pro studované struktury (pro nanočástici i pro substrát). Je nutné připravit dostatečné množství prvotních modelů pro nalezení nejnížší možné energie struktury. Kompatibilita je snadná metoda, pro určení nejlepší krystalografické orientace nanočástic ukotvených na substrátu. V případě kaolinitu, se tato metoda zaměřuje na SiO_2 povrch. Počet atomů nanočástice překrývající se s atomy kyslíku tvoří atomové páry. Tyto atomové páry je možné použít pro kvantifikaci kompatibility studované struktury. Tato metoda je vhodná pro pomoc výběru nejstabilnějších (h k l) rovin nanočástic na přiléhající povrch substrátu [36].

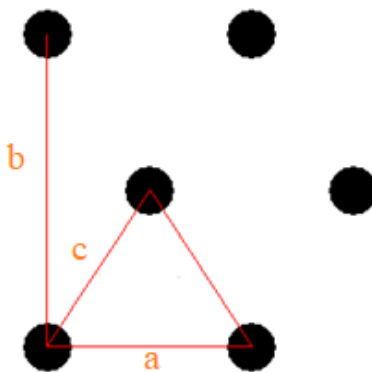
Strukturní kompatibilita se hledá na neoptimalizovaných modelech struktur. Při hledání atomových párů se předpokládá, že může dojít k vytvoření kovalentní vazby, a to pouze u atomů, které jsou dostatečně blízko u sebe. Takové páry se označují jako příslušné atomové páry. Pro větší efektivnost lze atomové páry popsat pomocí algoritmů aplikovaných do výpočetního prostředí MatLab. Jednotlivé algoritmy byly pro MatLab použity ve formě skriptů. Pomocí těchto skriptů, je možné znázornit dané atomové roviny s volitelnou velikostí plochy, dvě překrývající se roviny ve zvoleném natočení vůči sobě, plochu atomové roviny v daném úhlu, a v daném kroku pro nalezení nejvyššího počtu náležejících atomových párů. Dále je možné vypočítat počet příslušejících atomových párů v zobrazených překrývajících se rovinách nebo zvýraznění daných atomových párů [36].

4.2.1. Určení strukturní kompatibility

Pro určení strukturní kompatibility bylo použito výpočetní prostředí MatLab. Strukturní kompatibilita se charakterizuje mezi dvěma atomárními rovinami. Vstupní data pro výpočetní prostředí MatLab musí obsahovat jednotlivé polohy atomů, vzájemnou vzdálenost mezi dvěma atomy v ose x, y a velikost rovin. Z těchto dat pomocí skriptů lze dostat ve výstupu vizualizaci překrytí dvou atomových rovin, vizualizaci dvojic atomů jejichž středy mají shodné souřadnice ve vzájemné vzdálenosti dvou rovin a počet takových dvojic atomů, které se překrývají v závislosti na rotovaném úhlu jedné roviny vůči druhé. Pomocí souhrnu více skriptů, je možné určit míru strukturní kompatibility dvou atomárních rovin. Tento prostředek je vhodný pro srovnání nebo předpovědi strukturní kompatibility [37].

4.2.2. Tvorba souborů vstupních dat

Vzdálenosti jednotlivých atomů struktur materiálů, je možné nalézt v literatuře nebo databázích. Vstupní data pro výpočetní prostředí obsahující souřadnice jednotlivých atomů se musí vytvořit ručně prostřednictvím textového dokumentu. Na obrázku 14 je ukázána získaná informace o struktuře [37].

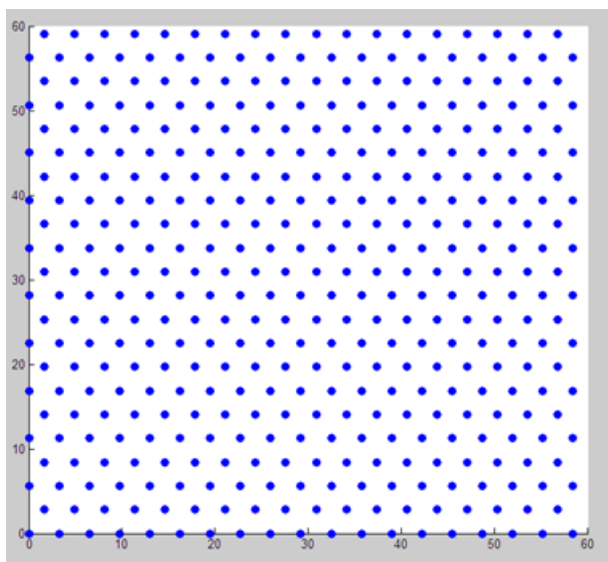


Obrázek 14: Uspořádání atomů v jedné atomové rovině (0 0 1) (upraveno podle [37]).

Pro vytvoření vstupního souboru je nezbytné mít minimálně jeden řádek se šesti hodnotami X, Y, dx1, dy1, dx2, dy2. Hodnoty X a Y jsou souřadnice středu daného atomu, hodnoty dx1 a dy1 udávají směr výchozího bodu podél osy x a y. Hodnoty dx2 a dy2 udávají směr kopírování celé řady podél osy x a y. V případě, který je vyobrazen na obrázku 13, je nutné zavedení druhého řádku opět se šesti hodnotami, z důvodu pokrytí celé atomární roviny. To je dáno tím, že každá druhá řada atomů je posunutá vůči první řadě. Postup pro popsání dané roviny atomů je individuální, kdy záleží na dané struktuře materiálu [37].

4.2.3. Vizualizace dané roviny

Pro vizualizaci dané atomární roviny byl použit příkaz `vykresli_rovinu('data',A,B)`, ve kterém jsou *data* označení pro soubor vstupních dat. Velká písmena A, B udávají rozměr plochy ve směru osy x a y. Jako příklad vykreslení roviny lze uvést rovinu o délce stran 60 angströmů v ose x i v ose y. Tato rovina je navržena v závislosti na obrázku 14. Tento příklad je vyobrazen na obrázku 15 [37].



Obrázek 15: Příklad vykreslení roviny (0 0 1), uvedeno v jednotkách [Å] [37].

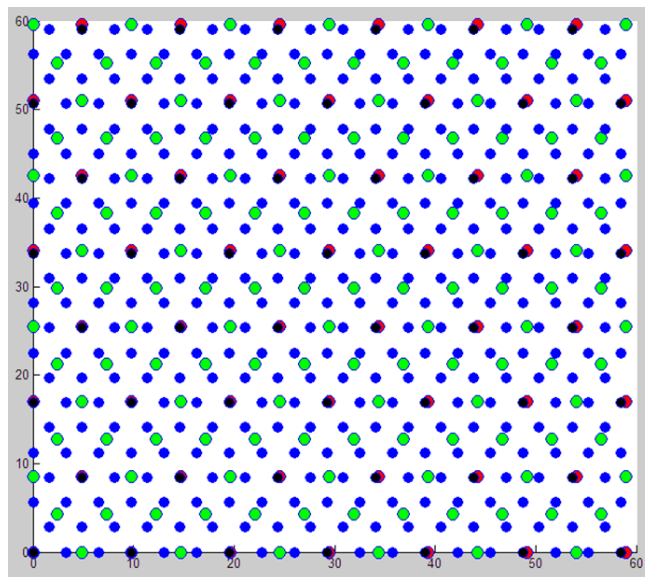
4.2.4. Rotace roviny

Pro rotaci dané roviny o určitý úhel byl použit příkaz `rotuj_data('data', α)`, ve kterém α značí hodnotu úhlu ve stupních. V MatLabu po použití tohoto kroku vznikne zcela nový soubor ve složce data. Jeho název odpovídá použitým vstupním datům a zadanému úhlu [37].

4.2.5. Strukturní kompatibilita dvou rovin

K získání počtu párů atomů dvou rovin, jejichž středy mají stejné souřadnice byl použit příkaz `kompatibilita('data1', 'data2', A, B, q)`, ve kterém *data1* a *data2* jsou soubory vstupních dat posuzovaných rovin. Hodnoty A, B jsou rozměry plochy v ose x a y. Poslední parametr příkazu *q* udává maximální požadovanou vzdálenost mezi páry atomů. Díky tomuto kroku se získá obsah souborů vstupních dat, vizualizace překryvů mezi rovinami a počet překrývajících se atomových párů. Na obrázku 16, je uveden příklad vykreslení kompatibility

dvou rovin. Zelené body označují atomy jedné roviny a modré body označují atomy roviny druhé. Červeně značené body značí překryv jednotlivých atomů mezi dvěma rovinami [37].



Obrázek 16: Příklad kompatibility dvou rovin, obě roviny $(0\ 0\ 1)$, uvedeno v jednotkách $[\text{\AA}]$ [37].

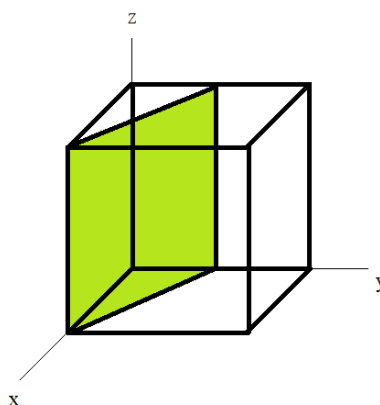
Celkový počet párů atomů, které se překrývají, je závislý na poloze jedné roviny vůči druhé. Pro analýzu celého povrchu a možnosti natočení atomárních rovin vůči sobě se využívá rotace rozšířená o krok po jednom stupni, a to v celé škále od 0° až po 360° . Toto udává informaci o překrývajících se atomárních párech a dává možnost výběru nejlepšího natočení rovin vůči sobě. Pro tento krok byl použit příkaz `rotace('data1', 'data2', A, B, q, $\alpha 1$, $\alpha 2$, $d\alpha$)`, ve kterém `data1`, `data2`, `A`, `B` a `q` značí to, co již bylo zmíněno výše. Počáteční úhel rotace je označen $\alpha 1$ a konečný úhel rotace udávaný ve stupních je $\alpha 2$. Krok rotace je zaznamenán jako $d\alpha$. Tímto se získají dva sloupce, kde první sloupec obsahuje úhel v rozmezích, jež jsou individuálně voleny, a ve druhém sloupci je uveden počet příslušejících překryvů. Po vybrání nejvyššího počtu překryvů se nakonec provede pro získání nejlepší strukturní kompatibility rotace dat právě o tento nalezený úhel: `kompatibilita('data.txt', 'data_úhel s největším množstvím překryvů atomů.txt', délka strany v ose x, délka strany v ose y, vzdálenost mezi rovinami)` [37].

4.3. Millerovy indexy rovin

V důsledku směrové závislosti vlastností materiálu, je nezbytné zavádět označování krystalografických rovin. Anizotropie materiálu závisí na typu vazby a uspořádání atomů. S tímto souvisí, že některé krystalografické roviny jsou více obsazeny, než roviny jiné [38].

Pro rozlišení krystalografických rovin se používají Millerovy indexy ($h\ k\ l$). Ty udávají orientaci roviny vůči jednotlivým osám x , y , z . Jedná se o celá čísla, kdy jejich převrácené hodnoty odpovídají úsekům, které příslušná rovina zobrazuje na krystalografických osách [38].

Pro ilustraci lze uvést příklad roviny $(1\ 2\ 0)$ vztaženou na krychlovou buňku, která je vyobrazena na obrázku 17. Nejdříve je nutné určit délky úseků na jednotlivých osách. Podle zmíněného pravidla se jedná o úseky $\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{\infty}$. Délka úseku na ose x je 1, délka úseku na ose y je jedna polovina a délka úseku na ose z je rovna nekonečnu. Převrácená hodnota těchto čísel zpětně dává 1, 2, 0, tedy naši hledanou rovinu.



Obrázek 17: Rovina $(1\ 2\ 0)$.

5. Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením

Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (High Resolution Transmission Electron Microscopy: HRTEM), patří mezi nejpokročilejší mikroskopické techniky. Právě díky vysokému rozlišení umožňuje vizualizaci struktur materiálů na jejich atomární úrovni, kdy je možné charakterizovat nejen uspořádání jednotlivých atomů, ale i vady studovaného materiálu. HRTEM jako svůj zdroj používá elektrony. Při konstrukci tohoto mikroskopu se používá elektronová optika, což je soustava cívek, které generují magnetické pole, a to mění dráhu procházejících elektronů. Při reakci elektronového svazku

s elektronovým obalem atomu dochází k rozptylu. Poté se na fluorescenčním stínítku zobrazí vlny těchto rozptýlených elektronů, které navzájem interferují. Na stínítku je možno zobrazit rovněž difraktované svazky, jež popisují orientaci krystalové mřížky. Výsledným výstupem HRTEMu jsou fotografie zkoumaného materiálu [39].

B Praktická část

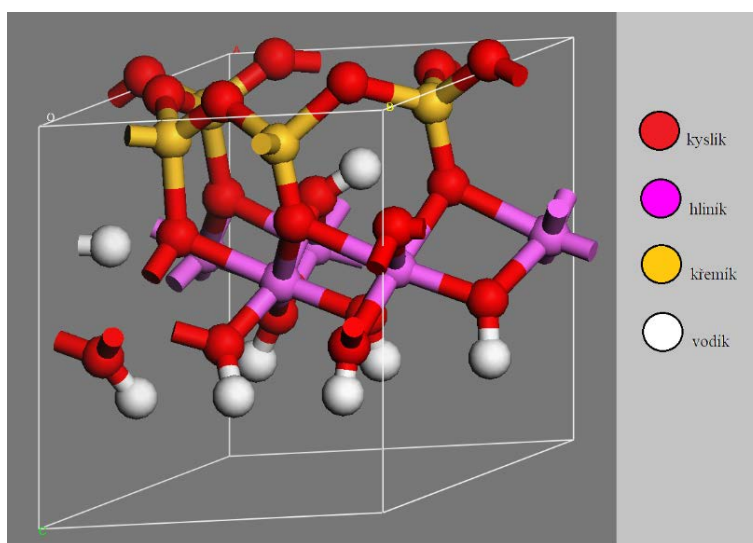
Tato práce je zaměřena na předpověď strukturní kompatibility kaolinitu spolu s nanočásticemi sulfidu zinečnatého, pomocí modelovacího a simulačního prostředí Materials Studio v kombinaci se softwarovým nástrojem implementovaným do prostředí MatLab. Výsledky jsou níže porovnány se strukturou reálného vzorku fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit, připraveného v rámci diplomové práce Ing. Dalibora Hrocha, obhájené v AR 2017/2018 [22], která byla v této práci analyzována pomocí HRTEM.

1. Příprava modelů

V souvislosti s experimentálním výzkumem D. Hrocha [22], byly pro přípravu modelů vybrány dva druhy materiálu. Jednalo se o kaolinit a sulfid zinečnatý. Na základě dostupných informací z databáze chemických sloučenin, která je součástí Materials Studio, byla získána jejich struktura. Dalším krokem byla příprava dílčích modelů zkoumaných materiálů.

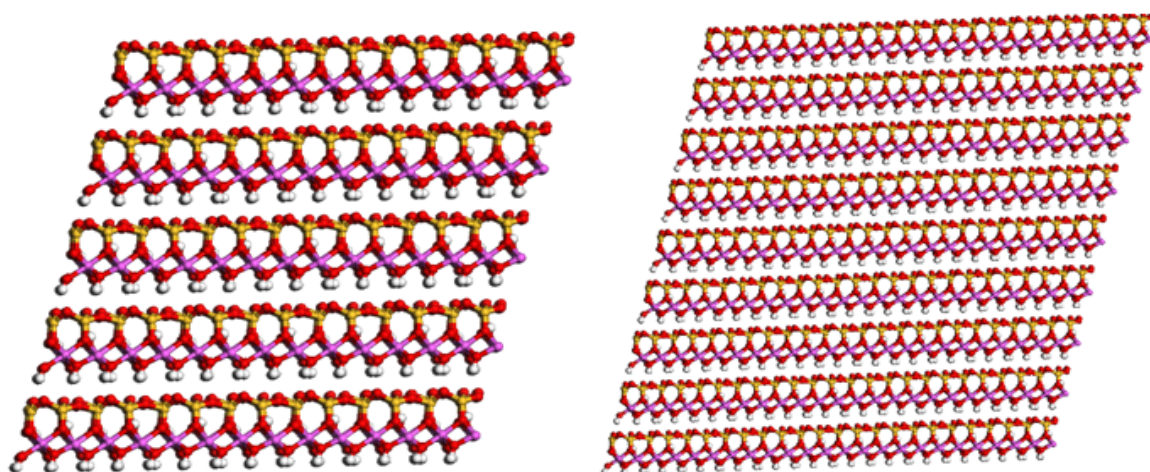
1.1. Kaolinit

Nejprve byla potřeba vytvořit strukturu kaolinitu v 3D prostředí Materials Studio. Tato struktura byla importována, v podobě základní buňky, z databáze Materials Studia (obrázek 18).



Obrázek 18: Základní buňka kaolinitu.

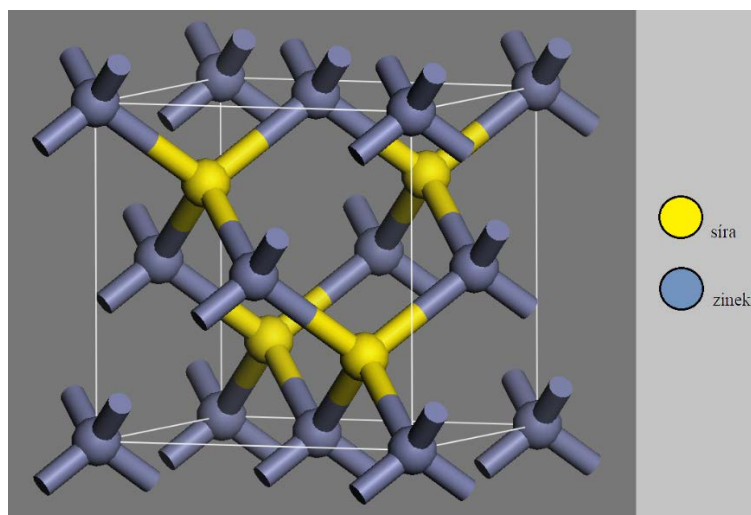
Následujícím způsobem byly vytvořeny dva modely kaolinitu (KLT), které se od sebe lišily velikostí supercely (supercela vznikla rozkopírováním základní buňky podél os x , y , z). Dvě velikosti kaolinitu byly vytvořeny z důvodu tří různých velikostí nanočástic, aby u větších nanočástic nedošlo k ovlivnění okrajem kaolinitu. První model měl supercelu $7 \times 4 \times 5$. Kopírování základní buňky bylo provedeno $7 \times$ v ose x , $4 \times$ v ose y a $5 \times$ v ose z . Druhý model měl supercelu $12 \times 7 \times 9$. Kopírování základní buňky bylo provedeno $12 \times$ v ose x , $7 \times$ v ose y a $9 \times$ v ose z . Z obou vytvořených supercel byly vytvořeny neperiodické struktury. V případě obou neperiodických struktur byla provedena kontrola, že se jedná o strukturu tvořenou jedním kusem. Po tomto zásadním kroku bylo nutné do modelů kaolinitů doplnit formální náboje jednotlivých atomů. Provedla se kontrola neutrality daných struktur, kdy celková hodnota náboje musela být rovna nule. Konečné náboje atomů v modelech byly vypočteny metodou QEq. Jednalo se o *QEq_charged 1.0*. Oba zmíněné modely jsou vyobrazeny na obrázku 19.



Obrázek 19: Vlevo struktura KLT ($7 \times 4 \times 5$) a vpravo struktura KLT ($12 \times 7 \times 9$).

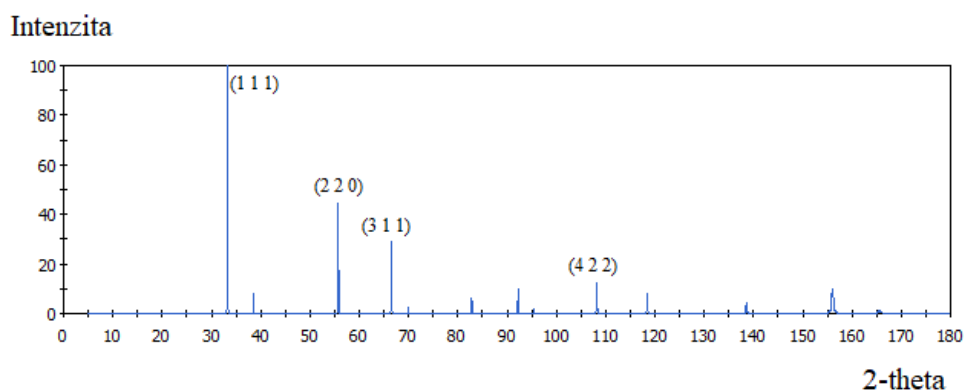
1.2. Sulfid zinečnatý

Také v případě ZnS (v podobě sfaleritu, kdy tato struktura byla stanovena v práci D. Hrocha [22]) byla potřeba vytvořit strukturu v 3D prostředí Materials Studio. Tato struktura byla importována, v podobě základní buňky, z databáze Materials Studia (obrázek 20).



Obrázek 20: Základní buňka struktury ZnS (sfalerit).

Pro ZnS bylo vytvořeno celkem 6 základních modelů nanočástic. V prvním kroku byly vybrány roviny ($h\ k\ l$), kterými budou nanočástice přiléhat ke kaolinitu. To, jaké roviny byly pro modely zvoleny, se odvíjelo od difrakčního záznamu zkoumaného materiálu. Difrakční záznam byl pořízen v Materials Studiu, v modulu Reflex, který umožňuje simulaci difrakčních záznamů za podmínek shodných s experimentem. Měření vzorku bylo provedeno v rozmezí difrakčních úhlů 5 až 81°. Pořízený difrakční záznam je vyobrazen na obrázku 21.



Obrázek 21: Simulovaný difraktogram ZnS.

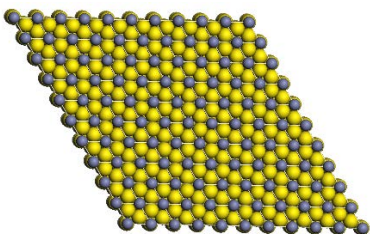
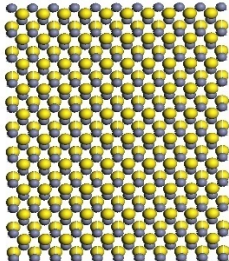
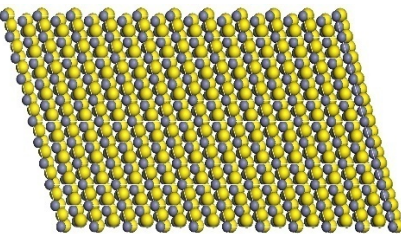
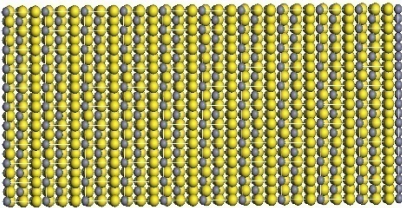
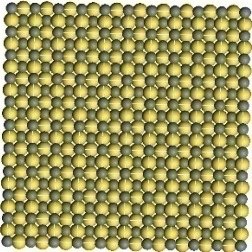
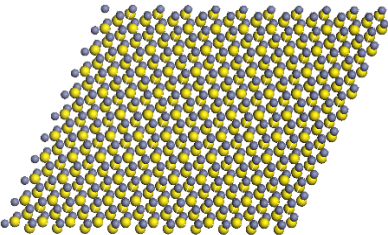
Na základě difrakčního záznamu byly vybrány čtyři roviny ($h\ k\ l$) s vysokou intenzitou reflexe: (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1) a (4 2 2) (tabulka 3). Zbylé dvě roviny (1 0 0) a (0 1 2) byly vybrány s ohledem na jejich hustotu zaplnění.

Tabulka 3: Vybrané ($h k l$) roviny nanočástic z difraktogramu.

h	k	l	$d_{(h k l)} [\text{\AA}]$	$2\text{-theta } [^\circ]$
1	1	1	3,12	33,29
2	2	0	1,91	55,78
3	1	1	1,63	66,52
4	2	2	1,10	108,20

Z každého modelu základní buňky ZnS byla vyříznuta příslušná rovina. Ze všech rovin byly vytvořeny supercely $10 \times 10 \times 10$. Kopírování základní buňky bylo provedeno $10 \times$ v ose x, $10 \times$ v ose y a $10 \times$ v ose z. Následně byly ze všech vytvořených supercel, vytvořeny neperiodické struktury (tabulka 4).

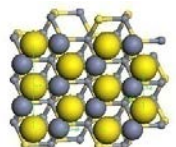
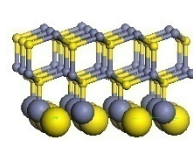
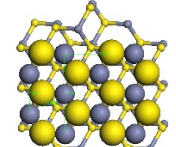
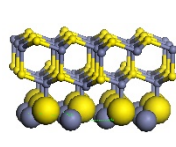
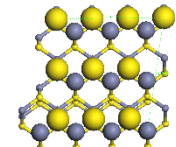
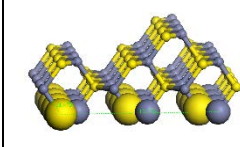
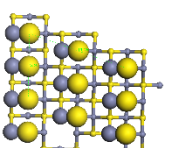
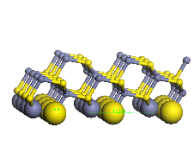
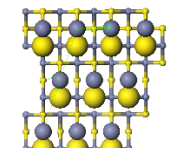
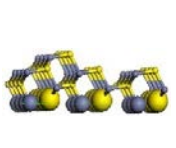
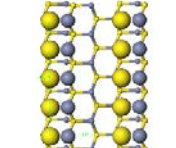
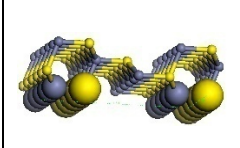
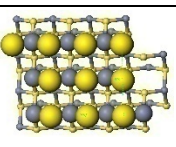
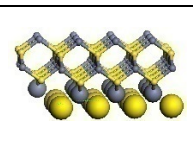
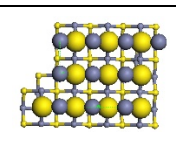
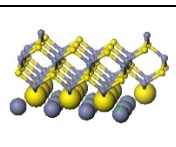
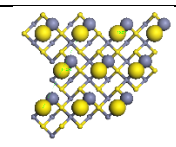
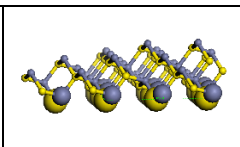
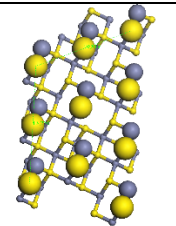
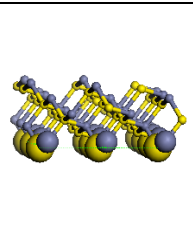
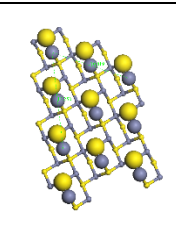
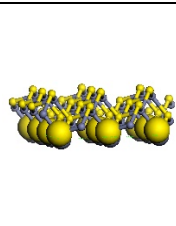
Tabulka 4: Vyobrazení 6 zvolených rovin nanočástic.

(1 1 1)	(2 2 0)	(3 1 1)
		
(4 2 2)	(1 0 0)	(0 1 2)
		

Ze šesti základních modelů neperiodických struktur byly vytvořeny jednotlivé modely nanočástic ZnS, definované počtem atomů a typem roviny ($h k l$) tvořící podstavu nanočástice. Tyto modely se dělily do tří skupin, v závislosti na celkovém počtu atomů, počtu atomů v podstavě (daná ($h k l$) rovina) a velikosti. V rámci jednotlivých skupin se kladl důraz na podstavu nanočástic. Byly vytvořeny modely, kdy v podstavě nanočástice byly obsaženy atomy zinku i síry (ZnS), pouze atomy zinku (Zn) a pouze atomy síry (S). Toto bylo odvozeno z jednotlivých řezů ($h k l$) rovin, které ukázaly, že pouze u roviny (2 2 0) a (4 2 2) obsahují atomy Zn i S. V případě ostatních rovin se atomy Zn i S střídají a neleží tedy „v jedné rovině“.

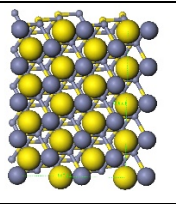
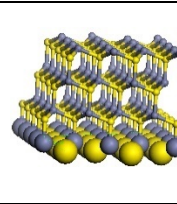
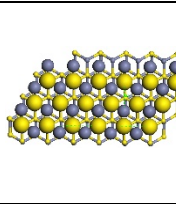
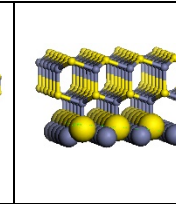
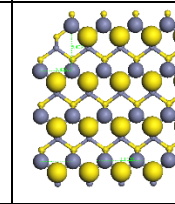
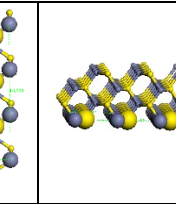
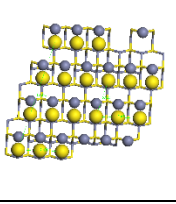
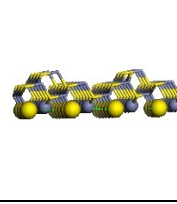
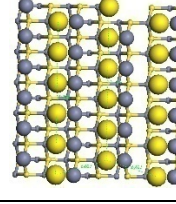
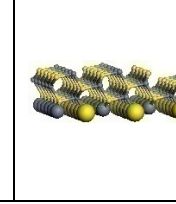
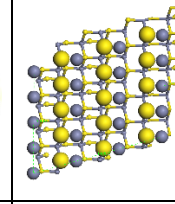
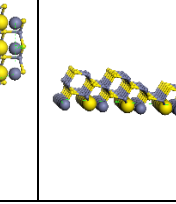
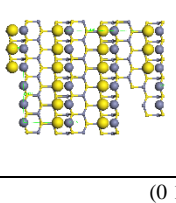
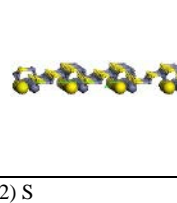
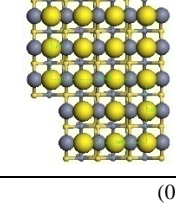
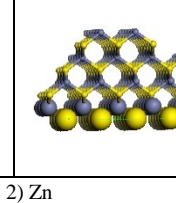
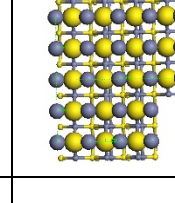
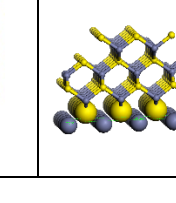
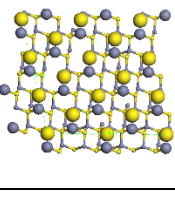
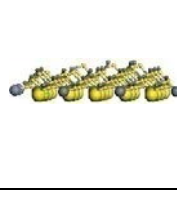
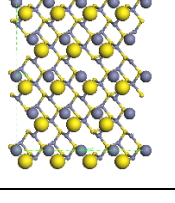
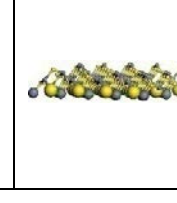
V případě první skupiny nanočástic se jednalo o malé nanočástice. Celkový počet atomů v jednom modelu byl 78, z toho polovina atomů byly zinky a druhá polovina atomů byly síry. Počet atomů v podstavě každé nanočástice označované NČ 78 byl 20. Z těchto 20 atomů se jednalo o 10 atomů zinku a 10 atomů síry. Jednotlivé modely v této skupině se od sebe lišily pouze tvarem nanočástic a rovinou, která tvořila jejich podstavu (tabulka 5).

Tabulka 5: Spodní a boční pohled na malé modely nanočástic ZnS (NČ 78).

(1 1 1) S		(1 1 1) Zn		(2 2 0) ZnS	
					
(3 1 1) S		(3 1 1) Zn		(4 2 2) ZnS	
					
(1 0 0) S		(1 0 0) Zn		(0 1 2) S1	
					
(0 1 2) S2		(0 1 2) Zn			
					

V rámci druhé skupiny se jednalo o střední nanočástice s celkovým počtem atomů 154 (NČ 154). Polovina atomů byly zinky a druhá polovina atomů byly síry. Počet atomů v podstavě každé nanočástice označované NČ 154 byl 41. Z těchto 41 atomů se jednalo o 23 atomů zinku a 18 atomů síry. Jednotlivé modely v této skupině se od sebe lišily pouze tvarem nanočástic a rovinou, která tvořila jejich podstavu (tabulka 6).

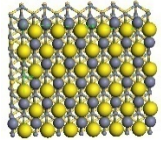
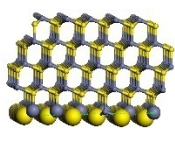
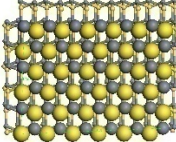
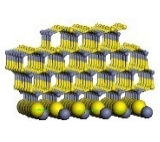
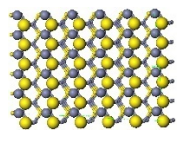

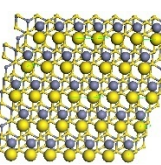

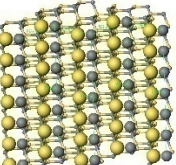

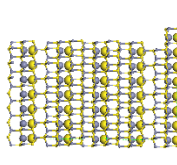

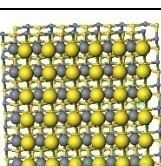
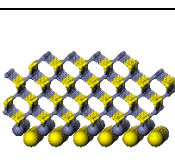
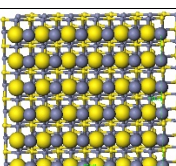
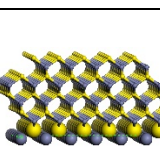
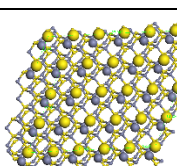
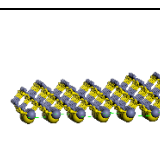
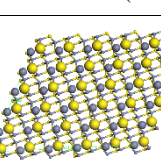
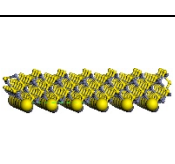
Tabulka 6: Spodní a boční pohled na střední modely nanočástic ZnS (NČ 154).

(1 1 1) S		(1 1 1) Zn		(2 2 0) ZnS	
					
(3 1 1) S1		(3 1 1) S2		(3 1 1) Zn	
					
(4 2 2) ZnS		(1 0 0) S		(1 0 0) Zn	
					
(0 1 2) S		(0 1 2) Zn			
					

Poslední skupina zahrnovala největší nanočástice. Celkový počet atomů pro model byl 398 (NČ 398). Polovina atomů byly zinky a druhá polovina atomů byly síry. Počet atomů v podstavě každé nanočástice označované NČ 398 byl 72. Z těchto 72 atomů se jednalo o 36 atomů zinku a 36 atomů síry. Jednotlivé modely v této skupině se od sebe lišily pouze tvarem nanočástic a rovinou, která tvořila jejich podstavu (tabulka 7).

U všech zmíněných modelů nanočástic byl vypočten náboj metodou QEq. Jednalo se o *QEq_charged 1.0*. Parametry výpočtu byly pro všechny modely nanočástic stejné.

Tabulka 7: Spodní a boční pohled na velké modely nanočástic ZnS (NČ 398).

(1 1 1) S		(1 1 1) Zn		(2 2 0) ZnS	
					
(3 1 1) S		(3 1 1) Zn		(4 2 2) ZnS	
					
(1 0 0) S		(1 0 0) Zn		(0 1 2) S	
					
(0 1 2) Zn222					
					

1.3. ZnS na kaolinitu

1.3.1. Fixování struktury

Z výsledků infračervené spektroskopie jílu obsahujících nanočástice vyplývá, že infračervené spektrum pro čistý jíl a pro jíl obsahující nanočástice je shodné. Pásky Al-O a Si-O vazeb se neliší, tyto vazby byly v modelech zafixovány. Pásky OH skupin se ale mírně liší, OH skupiny tedy byly v modelech ponechány volné s možností pohybu [40].

V případě obou modelů kaolinitu tedy došlo k zafixování některých atomů. Atomy skeletu (křemík, hliník a spojující atomy kyslíku), byly zcela rigidní (v následujících modelech značeny červenou barvou), kdežto OH skupiny zůstaly pohyblivé (v následujících modelech značeny šedou barvou). Kromě souhlasu s experimentem se tímto krokem rovněž docílilo snížení výpočetní náročnosti.

1.3.2. Modely ZnS na kaolinitu

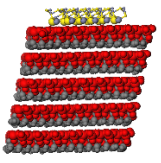
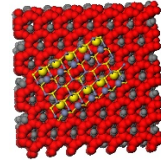
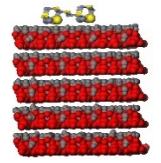
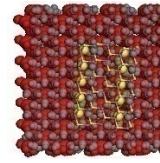
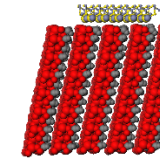
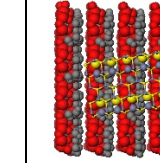
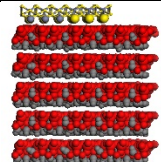
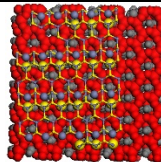
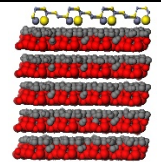
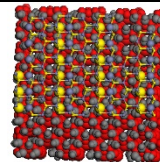
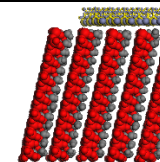
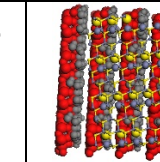
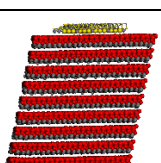
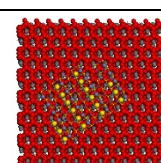
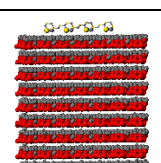
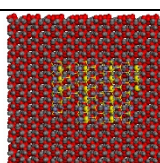

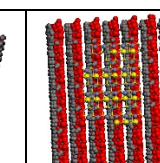
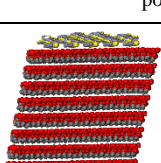
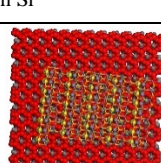
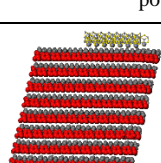
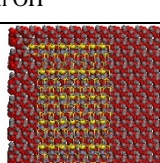
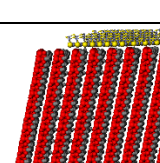
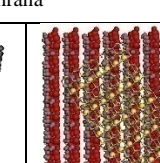
Pro modely byly vytvořeny 3D Atomistic dokumenty. Do těchto dokumentů byly vloženy předpřipravené, dílčí modely obou typů kaolinitu. Následně se k těmto souborům vkládaly jednotlivé nanočástice tak, aby každý soubor obsahoval právě jeden typ kaolinitu a jednu nanočástici. Jakmile se vytvořily tyto modely, byly modely podrobeny dalším úpravám. Každý jednotlivý model byl upraven třemi způsoby, v závislosti na poloze nanočástice. Nanočástice v každém modelu byla umístěna podstavou směrem k povrchu obsahujícímu Si atomy, k povrchu obsahujícímu OH skupinu a k hraně kaolinitu. Dělení vzniklých modelů udává tabulka 8.

Tabulka 8: Modely ZnS na kaolinitu.

malý kaolinit (7×4×5)/NČ 78			malý kaolinit (7×4×5)/NČ 154			velký kaolinit (12×7×9)/NČ 154			velký kaolinit (12×7×9)/NČ 398		
povrch		rovina	povrch		rovina	povrch		rovina	povrch		rovina
	Si	(1 1 1)		Si	(1 1 1)		Si	(1 1 1)		Si	(1 1 1)
		(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)
		(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)
		(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)
		(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)
		(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)
	OH	(1 1 1)		OH	(1 1 1)		OH	(1 1 1)		OH	(1 1 1)
		(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)
		(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)
		(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)
		(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)
		(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)
	Hrana	(1 1 1)		hrana	(1 1 1)		hrana	(1 1 1)		hrana	(1 1 1)
		(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)			(2 2 0)
		(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)			(3 1 1)
		(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)			(4 2 2)
		(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)			(1 0 0)
		(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)			(0 1 2)

V rámci každého modelu bylo provedeno 5 způsobů natočení nanočástice vůči danému povrchu kaolinitu (vznikly tzv. iniciační modely). Samotné nanočástice byly přiblíženy k povrchu co nejbližší, ale tak, aby se neprotínaly s daným povrchem. V tabulce 9 jsou uvedeny příklady neoptimalizovaných modelů roviny (4 2 2) pro všechny kategorie ((4 2 2) ZnS na Si povrchu, OH povrchu, a hraně malého modelu KLT (7×4×5) i velkého modelu KLT (12×7×9), pro 78 NČ, 154 NČ a 398 NČ).

Tabulka 9: Boční a horní pohled na modely (4 2 2) ZnS na Si povrchu, OH povrchu, a hraně malého modelu KLT (7×4×5) i velkého modelu KLT (12×7×9). Zobrazeny jsou malé 78 NČ, střední 154 NČ a velké 398 NČ.

malý kaolinit (7×4×5) / NČ 78					
povrch Si		povrch OH		hrana	
					
malý kaolinit (7×4×5) / NČ 154					
povrch Si		povrch OH		hrana	
					
velký kaolinit (12×7×9) / NČ 154					
povrch Si		povrch OH		hrana	
					
velký kaolinit (12×7×9) / NČ 398					
povrch Si		povrch OH		hrana	
					

1.3.3. Geometrická optimalizace modelů

Každý model byl následně podroben geometrické optimalizaci za účelem nalezení stabilní geometrické struktury s nejnižší celkovou potenciální energií. Pro parametrizaci modelů bylo použito silové pole *Universal* [26] a optimalizační algoritmus *Smart*, který je kaskádou metod největšího spádu, konjugovaných gradientů a kvazi-Newton. Náboje atomů v těchto modelech zůstaly zachovány z dílčích modelů. Kritéria geometrické optimalizace jsou shrnuta v tabulce 10.

Tabulka 10: Parametry geometrické optimalizace.

podmínky				konvergenční kritéria		
<i>silové pole</i>	<i>náboje</i>	<i>algoritmus</i>	<i>maximum iterací</i>	<i>energie [kcal/mol]</i>	<i>síla [kcal/mol/Å]</i>	<i>posunutí [Å]</i>
Universal	QEq_charged 1.0	Smart	$5 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Po geometrické optimalizaci byl každý zoptimalizovaný model otevřen v režimu *View in Study Table*, kde byly vytvořeny 3 varianty daného modelu. Jednalo se o samotný optimalizovaný model, tedy nanočástice spolu s kaolinitem. Dále o samostatnou nanočástici a o samostatný kaolinit. Pro všechny tři varianty byla vypočtena celková potenciální energie pomocí nástroje *Total Energy*. Z těchto údajů se následně pomocí nástroje *Define Function* dopočetla interakční energie systému. Interakční energie (E_{int}) byla získána odečtením celkové potenciální energie nanočástice ($E_{\text{tot NČ}}$) a celkové potenciální energie kaolinitu ($E_{\text{tot KLT}}$) od celkové potenciální energie modelu kompletního (E_{tot}):

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{tot NČ}} - E_{\text{tot KLT}} \quad (10)$$

V případě, že výsledná hodnota interakční energie byla záporná, značilo to, že je pro odtržení nanočástice od povrchu kaolinitu nutno dodat energii, tedy že nanočástici na povrchu lze považovat za stabilní. V případě kladného výsledku byl závěr opačný.

Pro vyhodnocení interakce nanočástic s kaolinitem byly vzaty v úvahu různé varianty interakční energie: v souvislosti s tím, že bylo připraveno pro jeden model vždy 5 různých variant natočení nanočástice vůči povrchu kaolinitu, byl proveden průměr (označeno jako $E_{\text{int průměr}}$), dále byla vybrána vždy pouze 1 nejlepší hodnota z 5 původních (označena jako E_{int}). Vzhledem k tomu, že stejný počet atomů Zn a S v podstavě vede k různým plochám podstavy pro každou velikost nanočástice a každou rovinu (h k l), byla pro každý model nanočástice vypočtena plocha její podstavy. Hodnoty E_{int} a $E_{\text{int průměr}}$ byly vztaženy i na tuto plochu (označeno jako $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$). V tabulkách 11 až 22 jsou uvedeny hodnoty celkových potenciálních energií celého modelu, nanočástice a kaolinitu pro model s nejnižší hodnotou E_{int} , dále všechny čtyři výše zmíněné varianty E_{int} a plocha nanočástice, která přiléhá k povrchu kaolinitu. Údaje v tabulkách 11 až 22 jsou řazeny od nejnižší možné celkové energie (E_{tot}). Tyto tabulky slouží jako základ pro srovnání provedené v kapitolách 4.1, 4.3 a 4.4.

Tabulka 11: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT Si (1)-78 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(111) S	-944374,00	-396,18	-942508,10	-1469,64	1,10	-1340,88	-1191,52	-1087,13
(311) S	-944221,50	-279,99	-942504,30	-1437,19	1,59	-904,62	-1315,39	-827,96
(100) Zn	-944220,10	-423,11	-942513,10	-1283,92	0,96	-1331,50	-1238,06	-1283,93
(111) Zn	-944187,20	-435,33	-942503,60	-1248,27	0,91	-1370,06	-1167,46	-1281,36
(012) S1	-944114,40	-101,56	-942502,90	-1510,02	2,08	-725,87	-1359,54	-653,53
(100) S	-944109,80	-389,90	-942501,50	-1218,44	1,03	-1178,78	-1218,44	-1178,78
(311) Zn	-943987,90	-189,58	-942500,90	-1297,42	1,44	-903,04	-1241,72	-864,27
(012) S2	-943982,10	-159,78	-942505,60	-1316,71	2,08	-632,95	-1280,65	-615,61
(422) ZnS	-943958,80	-95,28	-942501,80	-1361,72	2,41	-565,56	-1265,83	-525,73
(012) Zn	-943932,10	-77,60	-942502,50	-1352,06	1,91	-707,28	-1244,66	-651,10
(220) ZnS	-943931,80	-186,03	-942502,60	-1243,18	1,97	-632,02	-1082,75	-550,46

Tabulka 12: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT OH (1)-78 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(012) S2	-944150,30	-182,01	-942498,40	-1469,88	2,08	-706,57	-1454,81	-699,33
(311) Zn	-944149,80	-109,00	-942500,00	-1540,78	1,44	-1072,43	-1096,71	-763,34
(100) S	-944130,40	-336,75	-942502,00	-1291,59	1,03	-1249,55	-1175,20	-1136,95
(220) ZnS	-944110,50	-224,01	-942500,00	-1386,53	1,97	-704,90	-1252,10	-636,55
(311) S	-944103,00	-86,94	-942492,90	-1523,15	1,59	-958,73	-1414,19	-890,15
(012) Zn	-944095,60	-124,91	-942500,50	-1470,22	1,91	-769,09	-1393,32	-728,87
(422) ZnS	-944095,10	-53,33	-942487,40	-1554,42	2,41	-645,59	-1512,80	-628,30
(012) S1	-944085,30	-129,71	-942495,00	-1460,66	2,08	-702,14	-1433,33	-689,00
(111) S	-944010,00	-521,58	-942502,40	-986,01	1,10	-899,62	-987,54	-901,01
(111) Zn	-943872,40	-370,11	-942500,80	-1001,49	0,96	-1038,60	-1001,49	-1038,60
(100) Zn	-943672,60	-325,21	-942501,30	-846,16	0,91	-928,72	-846,16	-928,72

Tabulka 13: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT (1)-78 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(012) S1	-944151,40	-196,36	-942500,50	-1454,55	2,08	-699,21	-1265,93	-608,53
(422) ZnS	-944115,50	16,64	-942500,30	-1631,83	2,41	-677,74	-1313,28	-545,44
(220) ZnS	-944096,00	-328,33	-942528,90	-1238,74	1,97	-629,76	-1119,51	-569,14
(311) S	-944072,60	-271,68	-942501,50	-1299,42	1,59	-817,91	-1138,38	-716,54
(012) S2	-944036,90	-178,40	-942501,30	-1357,21	2,08	-652,41	-1217,41	-585,21
(111) Zn	-944033,40	-557,18	-942503,50	-972,65	0,96	-1008,69	-930,47	-964,95
(111) S	-944008,50	-460,80	-942500,90	-1046,78	1,10	-955,07	-922,79	-841,94
(311) Zn	-943964,50	-238,97	-942500,10	-1225,37	1,44	-852,89	-1157,08	-805,36
(012) Zn	-943934,60	-170,97	-942501,90	-1261,80	1,91	-660,07	-1199,28	-627,36
(100) Zn	-943927,70	-387,30	-942499,20	-1041,14	0,91	-1142,72	-890,95	-977,88
(100) S	-943871,80	-360,27	-942529,30	-982,26	1,03	-950,29	-916,54	-886,71

Tabulka 14: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT Si (2)-154 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/ nm ²]
(100) S	-945868,90	-1313,03	-942490,50	-2065,37	2,08	-994,59	-2003,05	-964,57
(111) S	-945704,00	-1396,15	-942494,00	-1813,90	2,30	-790,37	-1750,26	-762,64
(100) Zn	-945590,60	-972,29	-942492,10	-2126,22	2,58	-825,25	-2021,55	-784,63
(220) ZnS	-945586,50	-1155,95	-942497,70	-1932,84	3,47	-556,35	-1995,39	-574,35
(311) S2	-945557,00	-711,52	-942516,00	-2329,54	3,32	-702,19	-2161,81	-651,63
(111) Zn	-945407,30	-966,01	-942491,20	-1950,09	2,64	-738,37	-1996,32	-755,87
(311) S1	-945370,60	-591,65	-942518,50	-2260,41	3,08	-735,07	-2171,10	-706,03
(311) Zn	-945368,90	-698,69	-942494,50	-2175,75	4,27	-509,88	-2181,02	-511,11
(422) ZnS	-945307,20	-291,23	-942517,50	-2498,40	5,44	-459,54	-2223,06	-408,90
(012) S	-945182,20	-376,29	-942496,10	-2309,82	4,98	-463,70	-2140,85	-429,78
(012) Zn	-945087,60	-283,95	-942502,90	-2300,72	5,96	-386,18	-2225,94	-373,63

Tabulka 15: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT OH (2)-154 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/ nm ²]
(100) S	-945989,50	-1209,71	-942488,80	-2290,98	2,08	-1103,23	-2131,55	-1026,45
(311) Zn	-945649,90	-727,02	-942490,40	-2432,47	4,27	-570,04	-2209,00	-517,67
(220) ZnS	-945559,10	-1067,90	-942489,40	-2001,75	3,47	-576,18	-1965,41	-565,72
(311) S2	-945555,10	-658,09	-942480,50	-2416,51	3,32	-728,40	-2297,46	-692,52
(012) S	-945492,10	-373,57	-942486,10	-2632,41	4,98	-528,46	-2385,05	-478,80
(100) Zn	NEDRŽÍ							
(311) S1	-945445,60	-208,97	-942483,00	-2753,67	3,08	-895,47	-2486,84	-808,70
(111) S	-945417,00	-1301,44	-942484,40	-1631,16	2,30	-710,74	-1425,54	-621,15
(422) ZnS	-945314,20	-321,60	-942489,30	-2503,32	5,44	-460,45	-2352,51	-432,71
(111) Zn	-945312,20	-1102,68	-942481,80	-1727,72	2,64	-654,17	-1584,79	-600,05
(012) Zn	-945184,30	-133,41	-942484,50	-2566,39	5,96	-430,78	-2384,47	-400,24

Tabulka 16: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT (2)-154 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/ nm ²]
(220) ZnS	-945528,70	-1042,31	-942491,90	-1994,49	3,47	-574,09	-1860,64	-535,56
(111) Zn	-945478,00	-1246,32	-942488,40	-1743,24	2,64	-660,04	-1672,27	-633,17
(311) S1	-945436,20	-632,77	-942489,30	-2314,11	3,08	-752,53	-2150,61	-699,36
(111) S	-945423,40	-1361,76	-942500,80	-1560,84	2,30	-680,10	-1417,51	-617,65
(311) Zn	-945411,50	-778,60	-942513,00	-2119,90	4,27	-496,79	-2049,84	-480,37
(422) ZnS	-945401,60	-500,06	-942486,90	-2414,55	5,44	-444,12	-2341,74	-430,73
(100) S	-945274,80	-1175,58	-942521,60	-1577,70	2,08	-759,74	-1571,46	-756,74
(012) Zn	-945272,40	-444,94	-942491,20	-2336,19	5,96	-392,14	-2276,16	-382,06
(012) S	-945253,50	-447,80	-942490,10	-2315,60	4,98	-464,86	-2135,68	-428,74
(311) S2	-945121,60	-713,12	-942482,70	-1925,70	3,32	-580,46	-1803,89	-543,74
(100) Zn	-945048,00	-1069,17	-942521,00	-1457,82	2,58	-565,83	-1351,81	-524,68

Tabulka 17: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT Si (3)-154 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(220) ZnS	-6586357,00	-897,90	-6582975,00	-2484,43	3,47	-715,12	-2271,77	-653,90
(311) S1	-6586356,00	-581,09	-6582975,00	-2799,89	3,08	-910,51	-2554,01	-830,55
(100) S	-6586351,00	-1258,39	-6582972,00	-2121,28	2,08	-1021,51	-2076,63	-1000,01
(311) S2	-6586217,00	-569,17	-6582974,00	-2673,49	3,32	-805,86	-2544,40	-766,95
(311) Zn	-6586217,00	-557,48	-6582976,00	-2683,53	4,27	-628,87	-2510,96	-588,43
(100) Zn	-6586152,00	-918,90	-6582973,00	-2260,64	2,58	-877,43	-2189,69	-849,89
(422) ZnS	-6586113,00	-155,40	-6582968,00	-2989,74	5,44	-549,91	-2844,86	-523,27
(111) Zn	-6585958,00	-890,02	-6582976,00	-2091,83	2,64	-792,03	-1939,79	-734,46
(012) Zn	-6585864,00	-184,72	-6582975,00	-2704,21	5,96	-453,91	-2595,21	-435,61
(012) S	-6585846,00	-157,75	-6582974,00	-2714,89	4,98	-545,02	-2627,28	-527,43
(111) S	-6585803,00	-1214,66	-6582975,00	-1613,17	2,30	-702,90	-1450,22	-631,90

Tabulka 18: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT OH (3)-154

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(220) ZnS	-6586497,00	-975,07	-6582967,00	-2555,50	3,47	-735,57	-2346,25	-675,34
(100) S	-6586481,00	-1180,70	-6582970,00	-2329,94	2,08	-1121,99	-2269,56	-1092,91
(100) Zn	NEDRŽÍ							
(422) ZnS	-6586445,00	39,64	-6582965,00	-3519,07	5,44	-647,28	-3255,26	-598,75
(311) Zn	-6586382,00	-369,05	-6582967,00	-3045,18	4,28	-713,62	-2607,49	-611,05
(311) S2	-6586302,00	-364,63	-6582967,00	-2970,93	3,32	-895,52	-2789,76	-840,91
(012) S	-6586240,00	-295,63	-6582969,00	-2975,23	4,98	-597,28	-2951,97	-592,61
(111) S	-6586099,00	-1279,87	-6582971,00	-1848,14	2,30	-805,29	-1649,61	-718,78
(012) Zn	-6586045,00	-0,23	-6582966,00	-3078,55	5,96	-516,75	-2889,96	-485,09
(311) S1	-6585974,00	-172,50	-6582967,00	-2834,72	3,08	-921,83	-2695,45	-876,54
(111) Zn	-6585825,00	-1033,42	-6582970,00	-1821,47	2,64	-689,66	-1679,12	-635,77

Tabulka 19: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT (3)-154 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(220) ZnS	-6586216,00	-1082,79	-6582974,00	-2159,10	3,47	-621,47	-2010,64	-578,74
(422) ZnS	-6586177,00	-270,44	-6582963,00	-2943,35	5,44	-541,38	-2705,89	-497,71
(311) S2	-6586093,00	-778,63	-6582973,00	-2340,85	3,32	-705,60	-2220,10	-669,20
(311) Zn	-6586072,00	-741,63	-6582974,00	-2356,37	4,28	-552,20	-2293,13	-537,38
(311) S1	-6586034,00	-558,66	-6582970,00	-2505,70	3,08	-814,83	-2307,34	-750,33
(012) S	-6586033,00	-402,90	-6582971,00	-2658,62	4,98	-533,72	-2389,77	-479,75
(111) S	-6585986,00	-1432,04	-6582977,00	-1576,07	2,30	-686,74	-1447,76	-630,83
(111) Zn	-6585807,00	-1056,06	-6582974,00	-1776,73	2,64	-672,73	-1634,91	-619,03
(012) Zn	-6585801,00	-333,23	-6582976,00	-2491,63	5,96	-418,23	-2409,09	-404,37
(100) S	-6585697,00	-1235,62	-6582975,00	-1485,91	2,08	-715,54	-1318,76	-635,05
(100) Zn	-6585613,00	-916,05	-6582978,00	-1719,13	2,58	-667,25	-1543,45	-599,06

Tabulka 20: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT Si (4)-398 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(100) S	-6592419,00	-5214,61	-6582942,00	-4262,39	4,57	-931,87	-4195,58	-917,26
(220) ZnS	-6591950,00	-4381,25	-6582962,00	-4607,08	7,03	-655,29	-4389,54	-624,35
(111) S	-6591901,00	-4910,36	-6582955,00	-4035,55	4,54	-888,33	-3413,33	-751,37
(311) S	-6591574,00	-3210,18	-6582950,00	-5414,00	7,25	-746,61	-5133,78	-707,96
(100) Zn	-6591524,00	-4578,29	-6582947,00	-3998,25	4,35	-918,75	-3825,33	-879,02
(111) Zn	-6591405,00	-5027,97	-6582961,00	-3415,60	4,54	-751,87	-3179,85	-699,97
(311) Zn	-6591322,00	-3870,86	-6582944,00	-4507,97	6,74	-668,81	-4487,02	-665,70
(012) Zn	-6591249,00	-2339,84	-6582943,00	-5965,29	10,03	-594,53	-5657,40	-563,84
(012) S	-6591223,00	-2926,91	-6582941,00	-5354,41	8,07	-663,47	-5265,10	-652,40
(422) ZnS	-6591206,00	-1987,53	-6582937,00	-6281,47	10,71	-586,55	-6126,71	-572,10

Tabulka 21: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT OH (4)-398 NČ.

	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(100) S	-6592808,00	-5054,55	-6582935,00	-4817,79	4,57	-1053,29	-4729,67	-1034,02
(100) Zn	NEDRŽÍ							
(220) ZnS	-6591945,00	-4350,47	-6582896,00	-4697,78	7,03	-668,19	-4435,61	-630,90
(311) Zn	-6591515,00	-3959,32	-6582925,00	-4631,26	6,74	-687,10	-4400,70	-652,89
(111) Zn	-6591437,00	-5029,95	-6582947,00	-3459,88	4,54	-761,61	-3208,04	-706,18
(311) S	-6591252,00	-3521,37	-6582915,00	-4815,63	7,25	-664,09	-4590,11	-632,99
(012) S	-6591230,00	-3433,55	-6582930,00	-4866,62	8,07	-603,03	-4812,16	-596,28
(111) S	-6591136,00	-5465,33	-6582942,00	-2728,95	4,54	-600,72	-2762,05	-608,00
(422) ZnS	-6591072,00	-1671,14	-6582908,00	-6492,27	10,71	-606,23	-6259,52	-584,50
(012) Zn	-6590669,00	-2440,28	-6582924,00	-5305,28	10,03	-528,75	-5205,20	-518,77

Tabulka 22: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT (4)-398 NČ.

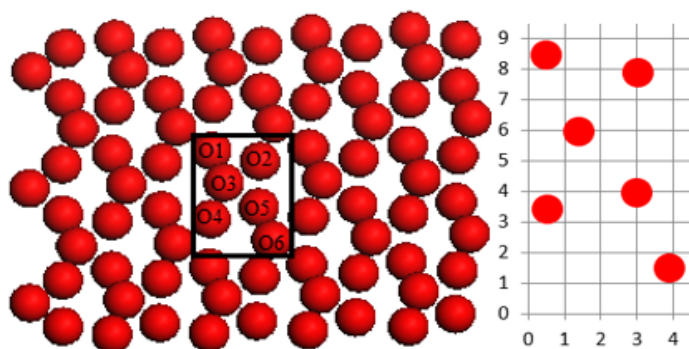
	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{tot NČ}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{tot KLT}}$ [kcal/mol]	E_{int} [kcal/mol]	plocha [nm ²]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr}}$ [kcal/mol]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(220) ZnS	-6591984,00	-4185,15	-6582936,00	-4862,50	7,03	-691,62	-4477,81	-636,90
(111) S	-6591969,00	-5391,43	-6582947,00	-3630,99	4,54	-799,28	-2648,76	-583,06
(111) Zn	-6591894,00	-5208,93	-6582947,00	-3737,63	4,54	-822,75	-3113,02	-685,26
(422) ZnS	-6591833,00	-2483,20	-6582938,00	-6411,85	10,71	-598,72	-5866,39	-547,79
(012) Zn	-6591703,00	-3229,23	-6582933,00	-5540,67	10,03	-552,21	-5083,86	-506,68
(311) Zn	-6591622,00	-4012,43	-6582930,00	-4679,68	6,74	-694,28	-4240,62	-629,14
(012) S	-6591598,00	-3267,74	-6582935,00	-5395,02	8,07	-668,50	-4907,17	-608,05
(311) S	-6591278,00	-3880,18	-6582952,00	-4445,20	7,25	-613,01	-4345,70	-599,28
(100) S	-6591233,00	-5035,28	-6582965,00	-3233,32	4,57	-706,89	-3029,42	-662,31
(100) Zn	-6590889,00	-4715,99	-6582947,00	-3226,79	4,35	-741,48	-2919,02	-670,76

2. Strukturní kompatibilita

Nástroj pro určení strukturní kompatibility umožňuje určit nejlepší krystalografickou orientaci dvou atomárních rovin s ohledem na počet překryvů atomů z jedné a druhé roviny. V této práci byl použit pro nanočástice ZnS na kaolinitu, přičemž v úvahu byl vzat pouze tetraedrický (označen jako Si) povrch, protože povrchy OH a hrana jsou nejednoznačné (vzhledem k pohybu OH skupin). Počet atomů nanočástice (Zn i S) překrývající se s atomy kyslíku tetraedrické vrstvy kaolinitu tvoří atomové páry. Tyto atomové páry je možné použít pro kvantifikaci kompatibility studované struktury. Strukturní kompatibilita se hledá na neoptimalizovaných modelech struktur. Pro větší efektivnost byly atomové páry popsány pomocí algoritmů aplikovaných do výpočetního prostředí MatLab [36], [37].

2.1. Tvorba souborů vstupních dat

Vstupní data pro výpočetní prostředí MatLab musí obsahovat jednotlivé polohy atomů a vzájemnou vzdálenost mezi dvěma atomy v ose x, y. Vzdálenosti jednotlivých atomů struktur materiálů byly pořízeny v simulačním prostředí Materials Studio. Vzdálenosti mezi danými atomy byly zjištěny změřením této vzdálenosti. Na obrázku 22 jsou uvedeny informace o zkoumané struktuře kyslíku v kaolinitu.



Obrázek 22: Uspořádání atomů kyslíku v kaolinitu s vyznačenou základní buňkou a popsánymi atomy kyslíku (ná vaznost tabulka 23) vlevo a výřez základní buňky vpravo.

Uvedeno v jednotkách [Å].

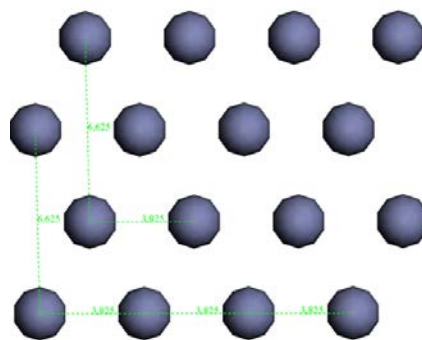
Vstupní data obsahující souřadnice jednotlivých atomů byla vytvořena ručně v textovém dokumentu. V případě atomů kyslíku se jednalo o 6 textových dokumentů. Bylo to dáno tím, že základní buňka obsahuje 6 atomů kyslíku. Aby byly vyčerpány všechny varianty překryvu rovin ZnS s kaolinitem, bylo nezbytné transformovat souřadnice atomů tak, aby

každý z 6 atomů základní buňky byl počátkem souřadnic. Data pro atomy kyslíku jsou popsána v tabulce 23. Všechny data jsou uváděna v [Å].

Tabulka 23: Souřadnice pro atomy kyslíku a jejich posun ve směru os x a y.

KLT_O1					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
0	0	5,14	0	0	8,93
2,51	8,36	5,14	0	0	8,93
0,91	6,45	5,14	0	0	8,93
0,02	3,91	5,14	0	0	8,93
2,49	4,45	5,14	0	0	8,93
3,40	1,97	5,14	0	0	8,93
KLT_O2					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
2,63	0,57	5,14	0	0	8,93
0	0	5,14	0	0	8,93
3,54	7,02	5,14	0	0	8,93
2,65	4,48	5,14	0	0	8,93
5,12	5,02	5,14	0	0	8,93
0,89	2,54	5,14	0	0	8,93
KLT_O3					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
4,23	2,48	5,14	0	0	8,93
1,60	1,91	5,14	0	0	8,93
0	0	5,14	0	0	8,93
4,25	6,39	5,14	0	0	8,93
1,58	6,93	5,14	0	0	8,93
2,49	4,45	5,14	0	0	8,93
KLT_O4					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
5,12	5,02	5,14	0	0	8,93
2,49	4,45	5,14	0	0	8,93
0,89	2,54	5,14	0	0	8,93
0	0	5,14	0	0	8,93
2,47	0,54	5,14	0	0	8,93
3,38	6,99	5,14	0	0	8,93
KLT_O5					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
2,65	4,48	5,14	0	0	8,93
0,02	3,91	5,14	0	0	8,93
3,56	2,00	5,14	0	0	8,93
2,67	8,39	5,14	0	0	8,93
0	0	5,14	0	0	8,93
0,91	6,45	5,14	0	0	8,93
KLT_O6					
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
1,74	6,96	5,14	0	0	8,93
4,25	6,39	5,14	0	0	8,93
2,65	4,48	5,14	0	0	8,93
1,76	1,94	5,14	0	0	8,93
4,23	2,48	5,14	0	0	8,93
0	0	5,14	0	0	8,93

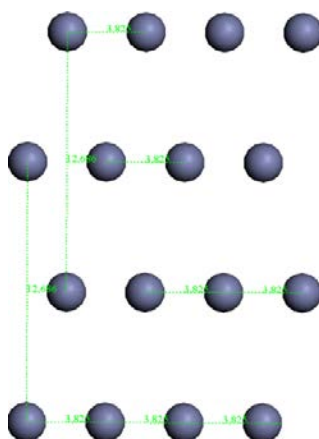
Dalšími vstupními daty byly souřadnice atomů Zn a S ve struktuře ZnS. Atomy Zn a S jsou vůči sobě posunuté, ale jejich rozložení se neliší (viz tabulka 4). Liší se pouze poloměry jednotlivých atomů. Na obrázcích 23 až 26 jsou uvedeny struktury rovin pro atomy Zn ve struktuře ZnS a na obrázcích 27 až 28 jsou uvedeny struktury obsahující atomy Zn i S ve struktuře ZnS. Tabulky 24 až 29 obsahují data z těchto obrázků, která byla použita pro přípravu vstupních textových souborů.



Obrázek 23: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (1 1 1), uvedeno v [Å].

Tabulka 24: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (1 1 1).

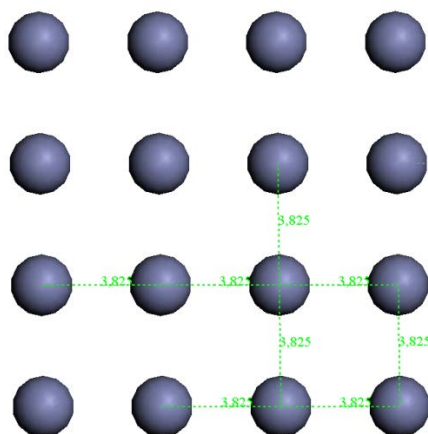
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
0	0	3,83	0	0	6,63
1,91	3,31	3,83	0	0	6,63



Obrázek 24: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (3 1 1), uvedeno v [Å].

Tabulka 25: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (3 1 1).

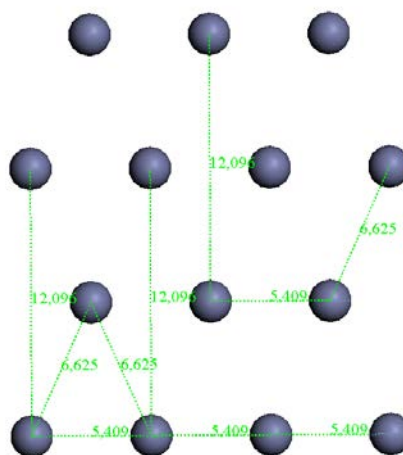
$X[\text{Å}]$	$Y[\text{Å}]$	$dx1[\text{Å}]$	$dy1[\text{Å}]$	$dx2[\text{Å}]$	$dy2[\text{Å}]$
0	0	3,83	0	0	12,69
1,91	6,34	3,83	0	0	12,69



Obrázek 25: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (1 0 0), uvedeno v [Å].

Tabulka 26: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (1 0 0).

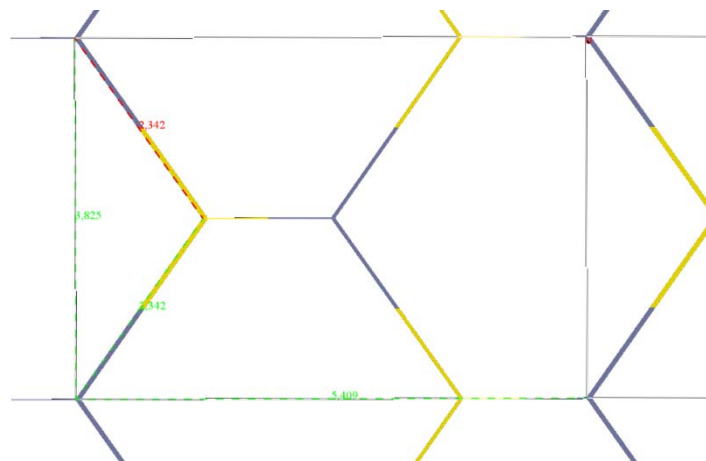
X [Å]	Y [Å]	$dx1$ [Å]	$dy1$ [Å]	$dx2$ [Å]	$dy2$ [Å]
0	0	3,83	0	0	3,83



Obrázek 26: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (0 1 2), uvedeno v [Å].

Tabulka 27: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (0 1 2).

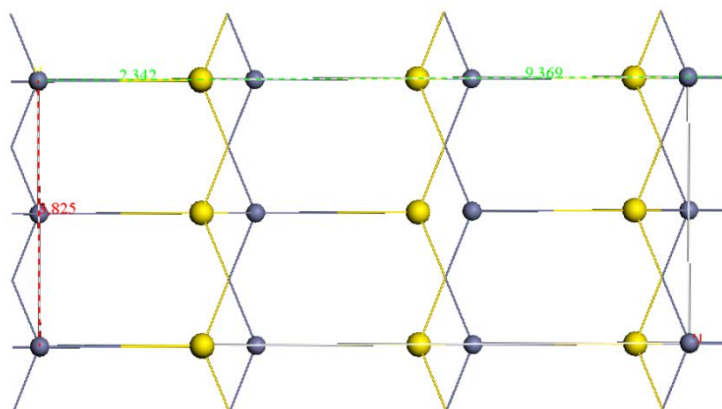
X [Å]	Y [Å]	$dx1$ [Å]	$dy1$ [Å]	$dx2$ [Å]	$dy2$ [Å]
0	0	5,41	0	0	12,10
2,70	6,05	5,41	0	0	12,10



Obrázek 27: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (2 2 0), uvedeno v [Å].

Tabulka 28: Souřadnice pro atomy ZnS, rovina (2 2 0).

X [Å]	Y [Å]	$dx1$ [Å]	$dy1$ [Å]	$dx2$ [Å]	$dy2$ [Å]
0	0	5,41	0	0	3,83
1,35	1,91	5,41	0	0	3,83



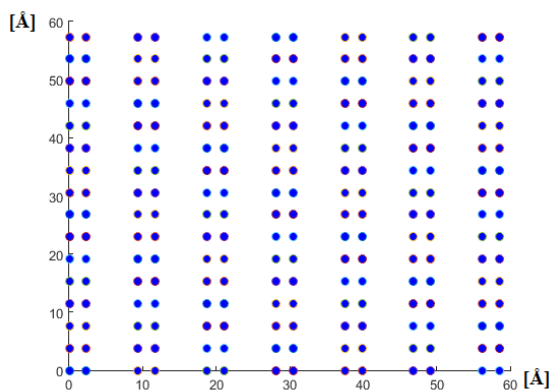
Obrázek 28: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (4 2 2), uvedeno v [Å].

Tabulka 29: Souřadnice pro atomy ZnS, rovina (4 2 2).

X [Å]	Y [Å]	$dx1$ [Å]	$dy1$ [Å]	$dx2$ [Å]	$dy2$ [Å]
0	0	9,37	0	0	3,83
2,34	0	9,37	0	0	3,83

2.2. Vizualizace dané roviny

Pro vizualizaci dané atomární roviny byl použit příkaz `vykresli_rovinu('Zn(422).txt',60,60)`. Tato operace byla provedena pro všechny typy vstupních souborů. Obrázek 29 znázorňuje výsledek pro rovinu (4 2 2).



Obrázek 29: Vykreslení roviny (4 2 2) ZnS.

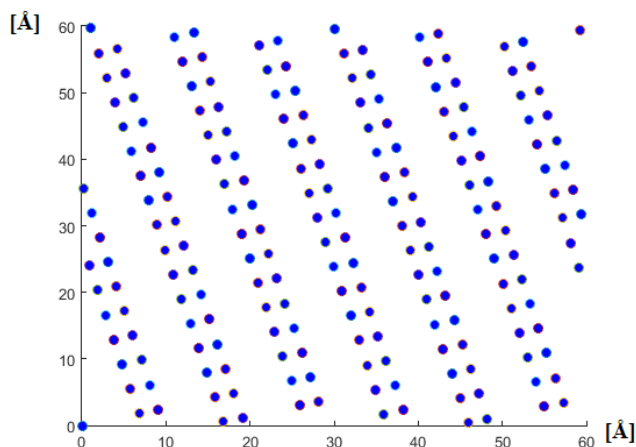
2.3. Rotace roviny

Celkový počet párů atomů, které se překrývají, je závislý na poloze jedné roviny vůči druhé. Pro analýzu celého povrchu a možnosti natočení atomárních rovin vůči sobě, byla použita rotace o krok po jednom stupni, a to v celé škále od 0° až po 360° . Tento krok byl použit pro kombinace vstupních dat pro kaolinit (od KLT_O1 až po KLT_O6) a pro všechny typy vstupních dat týkajících se (h k l) rovin atomů Zn, S a ZnS. Pro rotaci rovin modelů NČ přiléhajících k povrchu kaolinitu byl použit kovalentní poloměr atomů kyslíku 0,66 Å (jelikož byl menší, než poloměr atomu zinku i atomu síry) [41]. Pro příklad je zde uveden příkaz `rotace('KLT_O1', 'Zn (422).txt', 100, 100, 0.66, 0, 360, 1)`, kterým byla získána informace o překrývajících se atomárních párech v podobě dvou sloupců:

0	48
1	44
2	46
3	47
4	49
5	49
...	

První sloupec udával vždy příslušející úhel a druhý sloupec udával počet překryvů atomů Zn či S (nebo obou druhů atomů) s atomy O. Následně byl proveden výběr nejlepšího natočení rovin vůči sobě podle nejvyššího počtu překryvů. Provedla se rotace příslušejícího

úhlu pro danou rovinu pomocí skriptu *rotace.m*. Tato operace byla provedena pro všechny roviny, vždy pro úhel nejvyššího počtu překryvů. V MatLabu po použití tohoto kroku vznikl zcela nový soubor ve složce data. Jeho název odpovídal použitým vstupním datům a zadanému úhlu. Pro příklad je zde uveden příkaz *rotuj_data('Zn (422).txt', 195)* a výstup tohoto příkazu (obrázek 30).

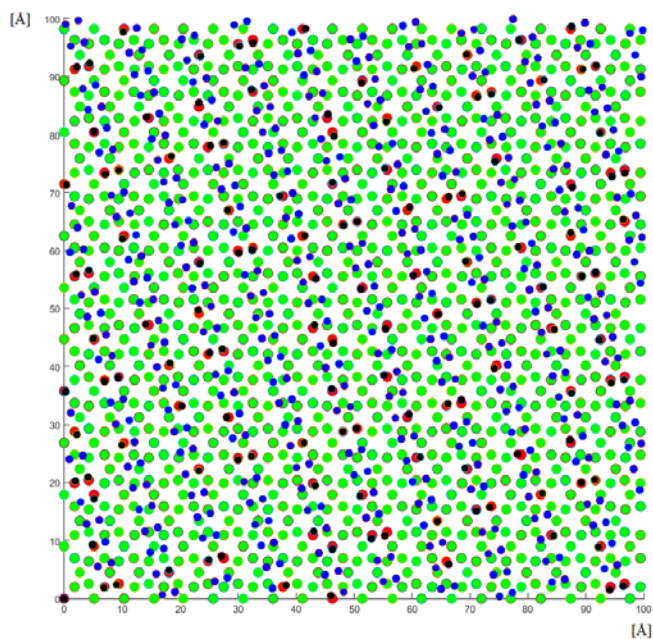


Obrázek 30: Rotování dat pro úhel 195, rovina (4 2 2).

2.4. Strukturní kompatibilita dvou rovin

Určení nejlepší krystalografické orientace nanočástic ukotvených na substrátu bylo zjištěno pomocí skriptu *rotace.m* (viz kapitola 4.2.5.). Rotování dané roviny o příslušející úhel, který udával nejvyšší počet překryvů, bylo provedeno pomocí *rotuj_data* (viz kapitola 4.2.4). Nakonec se provedla operace kompatibility. K tomuto kroku byl použit skript *kompatibilita.m*. Pro příklad je zde uveden příkaz *kompatibilita('KLT_O6.txt', Zn (422) 195.txt', 100, 100, 0.66)*. Konečný výstup pro rovinu (4 2 2) je vyobrazen na obrázku 31.

Výsledky pro jednotlivá vstupní data jsou uvedeny v tabulkách 30 a 31.



Obrázek 31: Kompatibilita pro rovinu (4 2 2) ZnS, pro úhel 195°. Zeleně jsou označeny atomy kyslíku v tetraedrické vrstvě kaolinitu (totéž je vyobrazeno na obrázku 22), modře jsou zobrazeny atomy Zn a S z roviny ZnS, která byla samotná s úhlem natočení 195° (totéž je vyobrazeno na obrázku 29). Překrývající se atomy jsou černé (Zn či S) a červené (O). Jejich počet je počet těchto párů na zvolenou plochu 100 nm².

Tabulka 30: Výsledky z MatLabu pro Zn a S.

rovina	KLT	Zn, S	
		úhel [°]	počet překryvů
(1 1 1)	4	47, 107, 167, 227, 287, 347	159
(3 1 1)	4	95, 275	87
(3 1 1)	6	0 (360), 180	87
(1 0 0)	2, 4	8, 98, 188, 278	138
(0 1 2)	5	84, 264	101

Tabulka 31: Výsledky z MatLabu pro ZnS.

rovina	KLT	ZnS	
		úhel [°]	počet překryvů
(2 2 0)	4	115	310
(4 2 2)	6	195	131

3. HRTEM

V rámci této práce byl reálný vzorek, označený jako KAS_1 [22], charakterizován pomocí HRTEM na VUT v Brně, ve výzkumném centru CEITEC. Snímky byly pořízeny na High Resolution Transmission Electron Microscope FEI Titan Themis 60-300 cubes. Výsledné snímky byly dále analyzovány. Na pořízených snímcích byly ve zřetelných krystalitech ZnS na povrchu kaolinitu proměřeny jednotlivé vzdálenosti mezi atomy. Změřené vzdálenosti byly srovnávány s meziatomovými vzdálenostmi ve struktuře ZnS, které byly vzaty ze strukturních modelů (viz obrázky 23 až 28) a které jsou pro přehlednost seřazeny v tabulce 32. Je však třeba mít na paměti, že s výjimkou rovin (2 2 0) a (4 2 2) jsou tyto vzdálenosti platné pouze pro Zn nebo S. Vzdálenosti mezi Zn a S v ostatních rovinách nejsou na obrázcích 23 až 28 a v tabulce 32 uvedeny. Vzhledy všech rovin však jsou zobrazeny v tabulce 4. Z výsledků měření vzdáleností byl určen typ rovin ZnS, kterými pozorované a měřené nanočástice ZnS přiléhaly či nepřiléhaly k povrchu kaolinitu. Vycházelo se přitom ze skutečnosti, že pozorované nanočástice ZnS jsou silně krystalické a rovina na vrchní i spodní straně je totožná. S tímto předpokladem byly přiléhající roviny ZnS určovány.

Tabulka 32: Vzdálenosti atomů ve struktuře ZnS, osa x a y na základě obrázků 23 až 28.

rovina	vzdálenost mezi atomy v ose x [Å]	vzdálenost mezi atomy v ose y [Å]
(0 1 2)	1,20	0,54
(1 0 0)	0,38	0,38
(1 1 1)	0,66	0,38
(2 2 0)	0,38	0,54
(3 1 1)	1,27	0,38
(4 2 2)	0,38	0,94

4. Výsledky a diskuze

Cílem této práce je předpověď a charakterizace vztahů atomové a molekulární struktury kaolinitu spolu s nanočásticemi sulfidu zinečnatého a následné porovnání těchto výsledků s reálnými vzorky fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit.

Hodnoty energií vybraných modelů, byly zkoumány v závislosti na hledání rozdílů mezi sírou a zinkem, rozdílů vztažených na jednotlivé povrchy kaolinitu, rozdílů velikosti a tvaru nanočástic. Tabulky 33 až 38 a 41 až 49 byly vytvořeny na základě číselných hodnot energií uvedených v tabulkách 11 až 22. Jedná se o stejná data, jen na místo čísel z tabulek 11 až 22 jsou v tabulkách 33 až 38 a 41 až 49 pouze označení rovin, které jsou ovšem podle

těchto číselných hodnot srovnány. Toto srovnání bylo provedeno od nejnižších hodnot po ty nejvyšší. Dále bylo prozkoumáno, zdali odpovídá síla interakce počtu překryvů pomocí MatLabu, zdali odpovídají rozptyly interakcí rozptylům počtu překryvů a zdali souhlasí modely s překryvy v MatLabu.

Pro přehlednost jsou malé KLT (7×4×5)/NČ 78 na povrchu Si označen pouze KLT Si (1), malý KLT (7×4×5)/NČ 78 na povrchu OH označen pouze KLT OH (1), malý KLT (7×4×5)/NČ 78 na hraně označen pouze KLT (1). Malý KLT (7×4×5)/NČ 154 na povrchu Si označen pouze KLT Si (2), malý KLT (7×4×5)/NČ 154 na povrchu OH označen pouze KLT OH (2), malý KLT (7×4×5)/NČ 154 na hraně označen pouze KLT (2). Velký KLT (12×7×9)/NČ 154 na povrchu Si označen pouze KLT Si (3), velký KLT (12×7×9)/NČ 154 na povrchu OH označen pouze KLT OH (3), velký KLT (12×7×9)/NČ 154 na hraně označen pouze KLT (3). Velký KLT (12×7×9)/NČ 398 na povrchu Si označen pouze KLT Si (4), velký KLT (12×7×9)/NČ 398 na povrchu OH označen pouze KLT OH (4), velký KLT (12×7×9)/NČ 398 na hraně označen pouze KLT (4). Označení (1), (2), (3) a (4) zahrnují údaj o velikosti KLT a velikosti NČ.

4.1. Srovnání podle energií

V tabulce 33 jsou uvedeny celkové potenciální energie modelů E_{tot} pro každý ze tří typů povrchu kaolinitu, pro každou ze čtyř kategorií uvedených v tabulce 8. Níže zmíněné tabulky 33 až 38 a 41 až 49 (kromě tabulek 45, 47 a 49) jsou členěny zvlášť pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a NČ přiléhající ke KLT atomy Zn. V tabulce 34 jsou uvedeny interakční energie modelů vztažené na plochu podstavy NČ ($E_{\text{int}}/\text{plocha}$) pro všechny tři typy povrchu kaolinitu, pro všechny čtyři kategorie. Tyto dvě tabulky slouží pro znázornění závislosti tvaru jednotlivých nanočástic. Barevné označení jednotlivých buněk je děleno podle dané roviny (pro přehlednost, týká se tabulek 33 až 38 a 41 až 49).

Tabulka 33: Srovnání celkové potenciální energie modelů.

KLT Si (1)	KLT Si (2)	KLT Si (3)	KLT Si (4)
E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]
síra	síra	síra	Síra
(111) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S
(311) S	(111) S	(311) S1	(220) ZnS
(012) S1	(220) ZnS	(100) S	(111) S
(100) S	(311) S2	(311) S2	(311) S
(012) S2	(311) S1	(422) ZnS	(012) S
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(422) ZnS
(220) ZnS	(012) S	(111) S	
KLT OH (1)	KLT OH (2)	KLT OH (3)	KLT OH (4)
E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]
síra	síra	síra	Síra
(012) S2	(100) S	(220) ZnS	(100) S
(100) S	(220) ZnS	(100) S	(220) ZnS
(220) ZnS	(311) S2	(422) ZnS	(311) S
(311) S	(012) S	(311) S2	(012) S
(422) ZnS	(311) S1	(012) S	(111) S
(012) S1	(111) S	(111) S	(422) ZnS
(111) S	(422) ZnS	(311) S1	
KLT (1)	KLT (2)	KLT (3)	KLT (4)
E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]	E_{tot} [kcal/mol]
síra	síra	síra	Síra
(012) S1	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS
(422) ZnS	(311) S1	(422) ZnS	(111) S
(220) ZnS	(111) S	(311) S2	(422) ZnS
(311) S	(422) ZnS	(311) S1	(012) S
(012) S2	(100) S	(012) S	(311) S
(111) S	(012) S	(111) S	(100) S
(100) S	(311) S2	(100) S	

Tabulka 34: Srovnání interakční energie modelů vztažené na plochu podstavy NČ.

KLT Si (1)	KLT Si (2)	KLT Si (3)	KLT Si (4)
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]
síra	síra	síra	Síra
(111) S	(100) S	(100) S	(100) S
(100) S	(111) S	(311) S1	(111) S
(311) S	(311) S1	(311) S2	(311) S
(012) S1	(311) S2	(220) ZnS	(012) S
(012) S2	(220) ZnS	(111) S	(220) ZnS
(220) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	
KLT OH (1)	KLT OH (2)	KLT OH (3)	KLT OH (4)
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]
síra	síra	síra	Síra
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S
(311) S	(311) S1	(311) S1	(220) ZnS
(111) S	(311) S2	(311) S2	(311) S
(012) S2	(111) S	(111) S	(422) ZnS
(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(012) S
(012) S1	(012) S	(422) ZnS	(111) S
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	
KLT (1)	KLT (2)	KLT (3)	KLT (4)
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]
síra	síra	síra	Síra
(111) S	(100) S	(311) S1	(111) S
(100) S	(311) S1	(100) S	(100) S
(311) S	(111) S	(311) S2	(220) ZnS
(012) S1	(311) S2	(111) S	(012) S
(422) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) S
(012) S2	(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS
(220) ZnS	(422) ZnS	(012) S	

Srovnání dvou NČ stejného typu, jen jiného tvaru podstavy, bylo provedeno na základě hodnot E_{tot} a $E_{\text{int}}/\text{plocha}$. V rámci kategorií KLT Si (1), KLT OH (1) a KLT (1) těmito NČ byly (0 1 2) S a pro KLT (2, 3) o (3 1 1) S. Jak lze vidět v tabulce 33, NČ (0 1 2) S1 a (0 1 2) S2 v závislosti na E_{tot} mají vůči sobě velký rozptyl. V případě (3 1 1) S1 a (3 1 1) S2 není rozptyl tak značný, jako v případě (0 1 2) S, ale je také patrný. Na základě těchto údajů lze říci, že tvar podstavy a celkový tvar NČ ovlivnil hodnotu $E_{\text{int}}/\text{plocha}$. Pro další hodnocení byly energie zmíněných nanočástic (0 1 2) S a (3 1 1) S zprůměrovány.

Všechny níže zmíněné tabulky 33 až 38 a 41 až 49 (kromě tabulek 45, 47 a 49) jsou členěny zvlášť pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. V tabulce 35 jsou uvedeny informace o vypočtených energiích modelů pro kategorii zahrnující 78 NČ na malém kaolinitu (7×4×5). Tabulka je členěna podle typu energie na oblast E_{tot} , $E_{\text{int}}/\text{plocha}$, $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$. Pro každý typ energie je uveden povrch, na kterém byly modely vytvořeny.

V tabulce 35 byly pro E_{tot} patrné mírné rozdíly pořadí rovin modelů NČ přiléhajících ke KLT atomy S a NČ přiléhajících ke KLT atomy Zn. Pro případ (1 1 1) S a (1 1 1) Zn bylo pořadí v rámci jednoho typu povrchu shodné. U povrchu Si se držela na vrchních příčkách tabulky (nízké hodnoty energií) a u povrchů OH a hraně se držela shodně v nižších polohách (vysoké hodnoty energií) dané tabulky. Pořadí rovin obsahujících v podstavě nanočástice přiléhající ke KLT pro daný model atomy S, byla při srovnání v rámci E_{tot} shodná pro všechny čtyři velikostní kategorie. Pro případ horních příček se držely pořád stejné roviny v rámci modelů NČ přiléhajících ke KLT atomy S a atomy Zn. Z těchto údajů lze vyvodit, že pro porovnání $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ pořadí modelů bylo shodné. Toto pořadí odpovídalo také pro $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$. V tomto případě bylo možno navíc vidět téměř dokonalou shodu jednotlivých poloh rovin v tabulce 35 pro jednotlivé kategorie. V rámci E_{tot} bylo vidět, že typ povrchu má zásadní vliv na jednotlivé modely. Pořadí modelů byla velmi různorodá. V případě $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ bylo pořadí jednotlivých rovin velmi podobné až stejné. Modely rovin (1 0 0), (1 1 1) a (3 1 1) se držely na horních příčkách, tedy energie byly nižší a modely rovin (0 1 2), (2 2 0) a (4 2 2) se držely na spodních příčkách, tedy energie byly vyšší.

Tabulka 35: Srovnání energií pro NČ 78 na malém KLT (7×4×5).

78 NČ na malém KLT (7×4×5)								
E_{tot} [kcal/mol]			$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]			$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]		
povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana
síra	síra	Síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra
(111) S	(100) S	(422) ZnS	(111) S	(100) S	(111) S	(100) S	(100) S	(100) S
(311) S	(012) S	(220) ZnS	(100) S	(311) S	(100) S	(111) S	(111) S	(111) S
(100) S	(220) ZnS	(012) S	(311) S	(111) S	(311) S	(311) S	(311) S	(311) S
(012) S	(311) S	(311) S	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(012) S	(012) S	(012) S
(422) ZnS	(422) ZnS	(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS
(220) ZnS	(111) S	(100) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS
zinek	zinek	Zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek
(100) Zn	(311) Zn	(422) ZnS	(111) Zn	(311) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(100) Zn
(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(100) Zn	(111) Zn
(311) Zn	(012) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(100) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn
(422) ZnS	(422) ZnS	(311) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn
(012) Zn	(111) Zn	(012) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(012) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS
(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS

V tabulce 36 jsou uvedeny hodnoty E_{tot} , $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$ modelů pro nasnočástice 154 NČ na malém kaolinitu (7×4×5). Pro E_{tot} byly patrné rozdíly rovin pro modely NČ přiléhající ke KLT atomy S a NČ přiléhající ke KLT atomy Zn. Největší rozdíly se týkaly modelů rovin (1 0 0) pro případ povrchu OH a hrany. Ostatní modely podléhaly pouze malým rozdílům pořadí jednotlivých rovin pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Na základě hodnot $E_{\text{int/plocha}}$ se pořadí rovin přiléhajících ke KLT atomy S a atomy Zn jeví shodné, až na případ (1 0 0) Zn na povrchu OH. Toto souhlasí také s hodnotami $E_{\text{int průměr/plocha}}$. V rámci E_{tot} bylo vidět (tabulka 36), že typ povrchu má zásadní vliv na jednotlivé modely. Pořadí modelů byla velmi různorodá. V případě $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$ bylo pořadí jednotlivých modelů velmi podobné. Modely roviny (1 0 0) Zn pro povrch OH nedržely (proto jsou označeny bílým písmem).

Tabulka 36: Srovnání energií pro NČ 154 na malém KLT (7×4×5).

154 NČ na malém KLT (7×4×5)								
E_{tot} [kcal/mol]			$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]			$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]		
povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana
síra	síra	Síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra
(100) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S
(111) S	(220) ZnS	(111) S	(111) S	(311) S	(111) S	(111) S	(311) S	(311) S
(220) ZnS	(311) S	(422) ZnS	(311) S	(111) S	(311) S	(311) S	(111) S	(111) S
(311) S	(012) S	(100) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS
(422) ZnS	(111) S	(012) S	(012) S	(012) S	(012) S	(012) S	(012) S	(422) ZnS
(012) S	(422) ZnS	(311) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S
zinek	zinek	Zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek
(100) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn
(220) ZnS	(220) ZnS	(111) Zn	(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS
(111) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	(100) Zn
(311) Zn	(111) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(422) ZnS	(311) Zn
(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS
(012) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn

V tabulce 37 jsou uvedeny hodnoty E_{tot} , $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$ modelů pro 154 NČ na velkém kaolinitu (12×7×9). Pro E_{tot} byly patrné rozdíly pořadí rovin pro modely NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Největší rozdíly se týkaly modelů rovin (1 0 0) pro případ povrchu OH. Ostatní modely vykazovaly malé rozdíly v pořadí jednotlivých rovin pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Na základě hodnot $E_{\text{int/plocha}}$ se pořadí rovin NČ přiléhajících ke KLT atomy S a Zn jeví shodné, až na případ (1 0 0) Zn na povrchu OH. Toto souhlasí také s hodnotami $E_{\text{int průměr/plocha}}$. V rámci E_{tot} , bylo vidět, že typ povrchu má mírný vliv na jednotlivé modely. V případě $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$ bylo pořadí jednotlivých modelů velmi podobné. Modely roviny (1 0 0) Zn pro povrch OH nedržely (proto jsou označeny bílým písmem).

Tabulka 37: Srovnání energií pro NČ 154 na velkém KLT (12×7×9).

154 NČ na velkém KLT (12×7×9)								
E_{tot} [kcal/mol]			$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]			$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]		
povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana
síra	Síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra
(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(100) S	(100) S	(311) S	(100) S	(100) S	(311) S
(100) S	(100) S	(422) ZnS	(311) S	(311) S	(100) S	(311) S	(311) S	(100) S
(311) S	(422) ZnS	(311) S	(220) ZnS	(111) S	(111) S	(220) ZnS	(111) S	(111) S
(422) ZnS	(012) S	(012) S	(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS
(012) S	(311) S	(111) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS
(111) S	(111) S	(100) S	(012) S	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(012) S	(012) S
zinek	Zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek
(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(100) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(111) Zn
(311) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(111) Zn	(311) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(100) Zn
(100) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) Zn	(220) ZnS
(422) ZnS	(012) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(422) ZnS	(311) Zn
(111) Zn	(111) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS
(012) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn

V tabulce 38 jsou uvedeny hodnoty E_{tot} , $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ modelů pro 398 NČ na velkém kaolinitu (12×7×9). Pro E_{tot} byly patrné jen malé rozdíly rovin pro modely NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Jediná odchylka se týkala modelů rovin (1 0 0) pro případ povrchu OH. Ostatní modely podléhaly pouze malým rozdílům v pořadí jednotlivých rovin pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Hodnoty $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ jsou při porovnání pořadí rovin NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn shodné, až na případ (1 0 0) na povrchu OH. Tento popis odpovídal také pro $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$. Pořadí jednotlivých rovin (tabulka 38) bylo charakterizováno i na základě typu povrchu, ke kterému byla daná NČ přiřazována. V rámci E_{tot} , $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ bylo vidět, že typ povrchu má jen mírný vliv na jednotlivé modely. Pořadí jednotlivých modelů byla velmi podobná. Modely roviny (1 0 0) Zn pro povrch OH nedržely (proto jsou označeny bílým písmem).

Tabulka 38: Srovnání energií pro NČ 398 na velkém KLT (12×7×9).

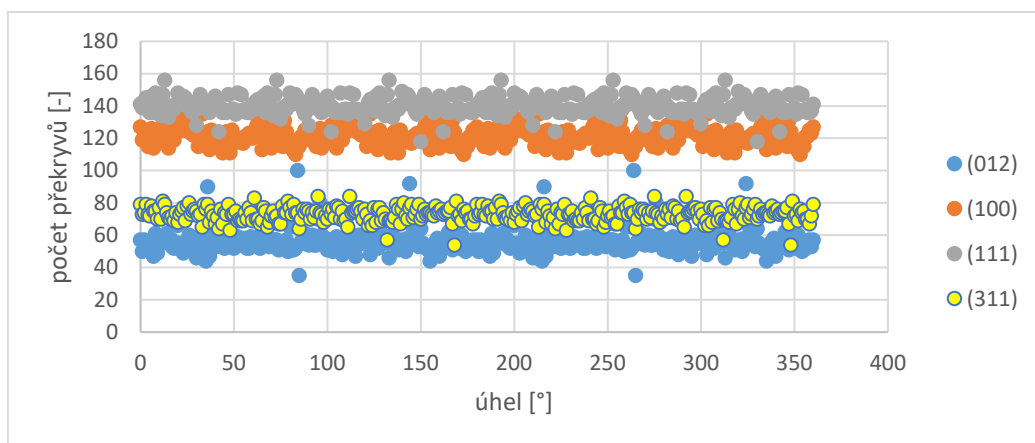
398 NČ na velkém KLT (12×7×9)								
E _{tot} [kcal/mol]			E _{int} /plocha [kcal/mol/nm ²]			E _{int} průměr/plocha [kcal/mol/nm ²]		
povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana	povrch Si	povrch OH	hrana
síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra	síra
(100) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S	(100) S	(111) S	(100) S	(100) S	(100) S
(220) ZnS	(220) ZnS	(111) S	(111) S	(220) ZnS	(100) S	(111) S	(311) S	(220) ZnS
(111) S	(311) S	(422) ZnS	(311) S	(311) S	(220) ZnS	(311) S	(220) ZnS	(012) S
(311) S	(012) S	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(012) S	(012) S	(111) S	(311) S
(012) S	(111) S	(311) S	(220) ZnS	(012) S	(311) S	(220) ZnS	(012) S	(111) S
(422) ZnS	(422) ZnS	(100) S	(422) ZnS	(111) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS
zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek
(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn
(100) Zn	(311) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(100) Zn
(111) Zn	(111) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS
(311) Zn	(422) ZnS	(012) Zn	(220) ZnS	(422) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(311) Zn
(012) Zn	(012) Zn	(311) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS
(422) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(422) ZnS	(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn

4.2. Kompatibilita

Pro určení kompatibility mezi atomy povrchu KLT a atomy podstavy nanočástic ZnS byl použit postup založený na základě výpočetního prostředí MatLab. Jednalo se o způsob určení nejlepší krystalografické orientace nanočástic ukotvených na tetraedrickém povrchu KLT. Jak bylo zmíněno v kapitole 2, oktaedrický povrch a hrana jsou nejednoznačné vzhledem k pohybu OH skupin. Mezi rovinami nanočástice a kaolinitu byly hledány překrývající se atomové páry, které byly následně použity pro kvantifikaci kompatibility. Výše bylo provedeno hodnocení výsledků týkajících se molekulárního modelování v programu Materials Studio. Uvedené údaje ukazovaly na skutečnost, že záleží na místě a natočení nanočástice v rámci modelu. V rámci této části byly připraveny výpočty týkající se rotace a strukturní kompatibility zkoumaného materiálu. Tyto výpočty byly provedeny u rovin (1 1 1), (1 0 0), (3 1 1) a (0 1 2) samostatně pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn. Vzdálenosti mezi atomy S byly stejné jako vzdálenosti mezi atomy Zn, tedy výsledky pro jednu část (oblast Zn) je shodná s výsledky pro druhou část (oblast S). V případě rovin (2 2 0) a (4 2 2) byly výpočty provedeny v rámci celku ZnS. Jednotlivé výsledky počtu atomových překryvů jsou vztaženy pro jednotlivé roviny v rámci toho, který atom kyslíku v rovině SiO₂ byl použit jako začátek souřadnic pro vstupní data (viz údaje výše). Tyto výsledky jsou znázorněny dále v grafech 1 až 8.

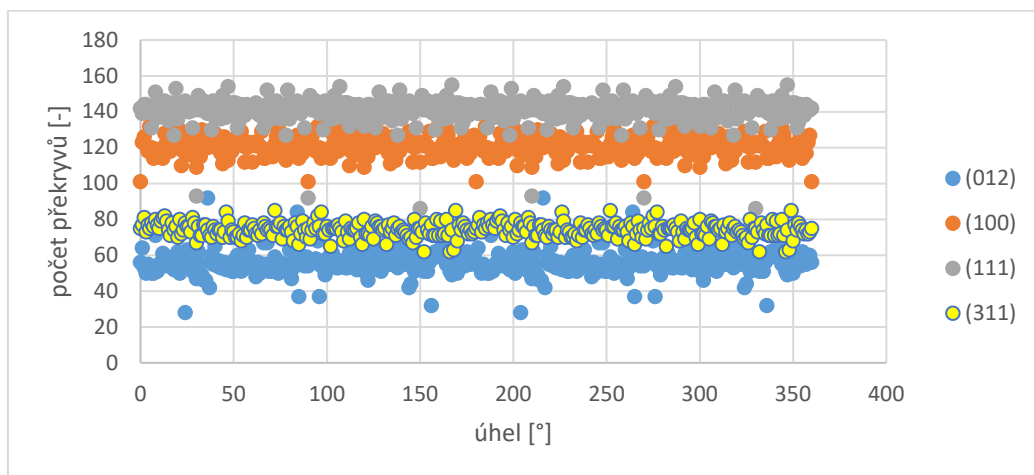
Grafy 1 až 6 (které byly uvedeny pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn) ukazují, že nejvyšší počet překryvů pro daný model KLT měla rovina (1 1 1) a nejmenší počet překryvů rovina (0 1 2). Pro samotné srovnávání byla provedena analýza tak, aby se pro každou rovinu našel typ KLT (v rámci počátečních souřadnic zvolených dle atomu kyslíku O1 až O6) s právě nejvyšším počtem jednotlivých překryvů. V grafech 7 a 8 byla zpracována data pro roviny (2 2 0) a (4 2 2) na všech rovinách KLT_O1 až KLT_O6. Zde bylo dokonale ukázáno, jak velmi záleží na dané rovině. V případě roviny (2 2 0) byl maximální počet překryvů 310, kdežto u roviny (4 2 2) to bylo pouze 131 překryvů. Nejvíce překryvů bylo nalezeno na KLT_O4 pro rovinu (2 2 0) a na KLT_O6 pro rovinu (4 2 2).

Graf 1: Srovnání rovin pro KLT_O1, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



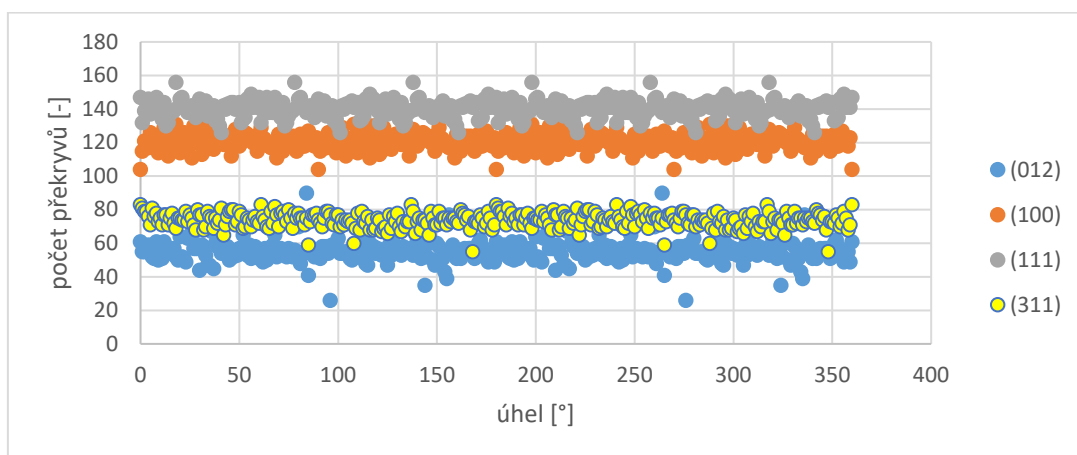
Graf 1 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 35 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 156 překryvů pro rovinu (1 1 1). Roviny (1 1 1) a (1 0 0) vykazují vysoký počet překryvů při všech úhlech ve srovnání s rovinami (3 1 1) a (0 1 2). Rovina (0 1 2) v průměru vykazuje nejnižší počet překryvů, a navíc je tento počet silně závislý na úhlu natočení (viz výrazná maxima a minima). Toto bylo pozorováno ve všech grafech 1 až 6.

Graf 2: Srovnání rovin pro KLT _O2, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



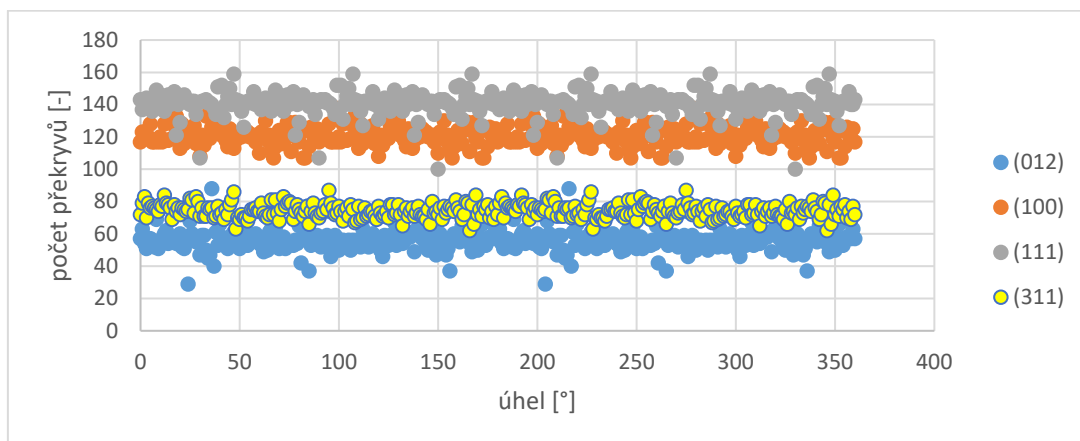
Graf 2 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 28 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 155 překryvů pro rovinu (1 1 1).

Graf 3: Srovnání rovin pro KLT _O3, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



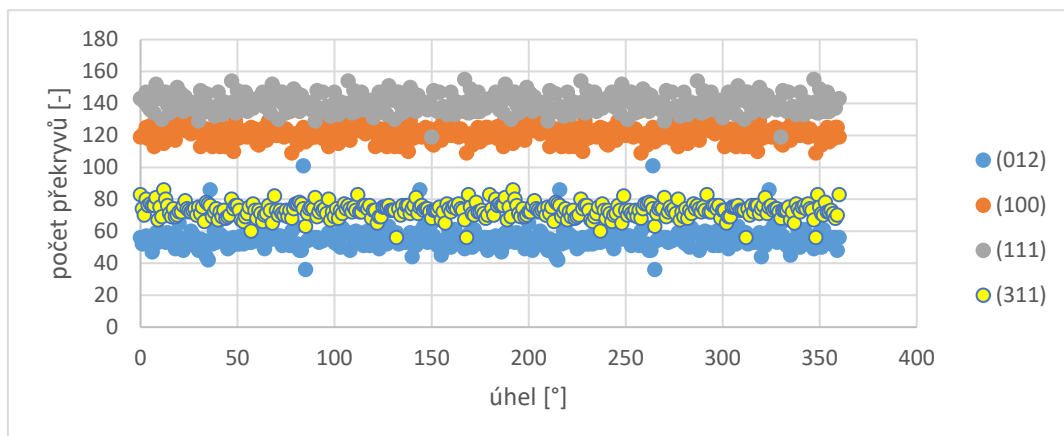
Graf 3 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 26 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 156 překryvů pro rovinu (1 1 1).

Graf 4: Srovnání rovin pro KLT_O4, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



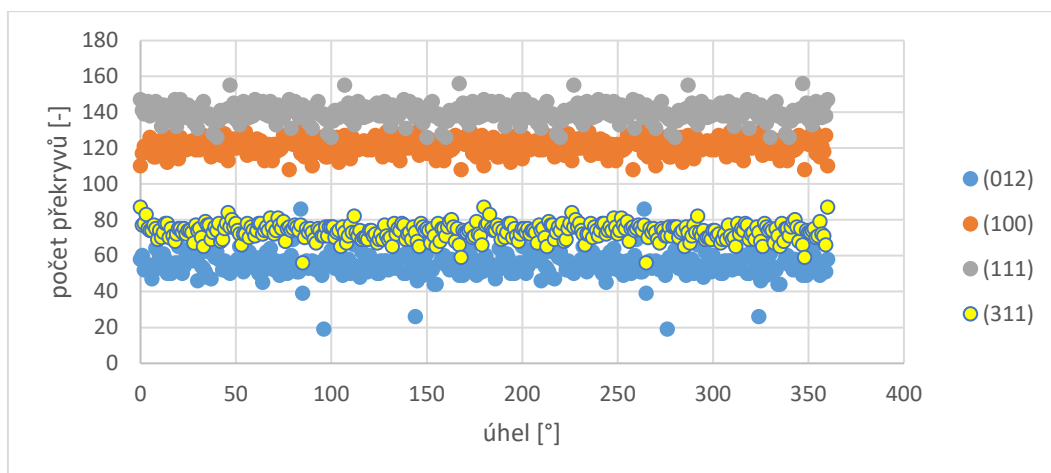
Graf 4 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 29 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 159 překryvů pro rovinu (1 1 1).

Graf 5: Srovnání rovin pro KLT_O5, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



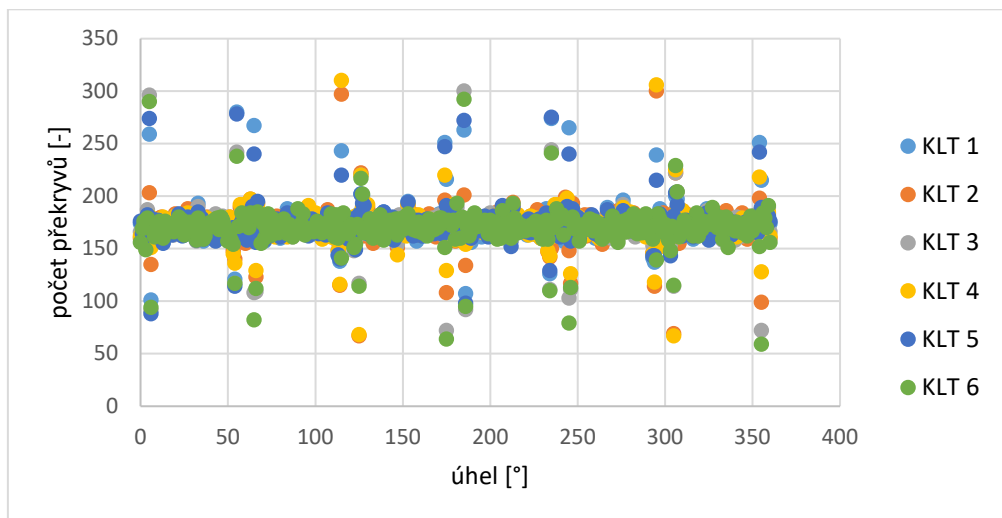
Graf 5 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 36 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 155 překryvů pro rovinu (1 1 1).

Graf 6: Srovnání rovin pro KLT_O6, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a atomy S.



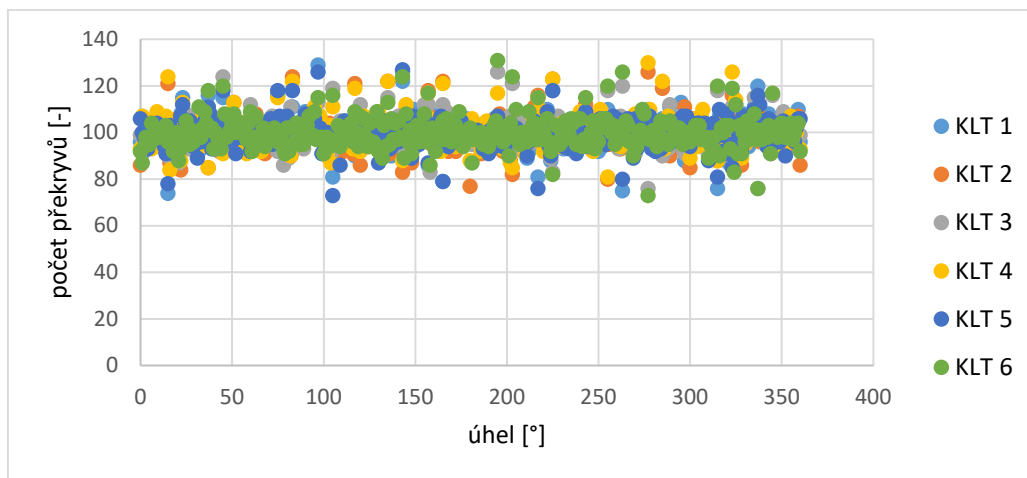
Graf 6 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 19 překryvů pro rovinu (0 1 2) po 156 překryvů pro rovinu (1 1 1).

Graf 7: Srovnání rovin pro KL_O1 až KLT_O6, modely NČ přiléhající ke KLT atomy ZnS, rovina (2 2 0).



Graf 7 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. V tomto případě jsou překryvy pro rovinu (2 2 0) srovnány na KLT_O1 až KLT_O6. Porovnání grafu 7 s grafy 1 až 6 ukazuje, že průměrný počet překryvů roviny (2 2 0) je vyšší, než počet překryvů rovin (0 1 2), (1 0 0), (1 1 1), (3 1 1). Lze pozorovat silná maxima i minima v rozmezí od 59 překryvů po 310 překryvů. Tato rovina tak vykazuje nejvyšší strukturní kompatibilitu s tetraedrickým povrchem kaolinitu.

Graf 8: Srovnání rovin pro KLT_O1 až KLT_O6, modely NČ přiléhající ke KLT atomy ZnS, roviny (4 2 2).



Graf 8 znázorňuje závislost počtu překryvů atomů (atomových párů analyzovaného materiálu) na úhlu rotace NČ na KLT. V tomto případě jsou překryvy pro rovinu (4 2 2) srovnány na KLT_O1 až KLT_O6. Počty atomových párů (překryvů) byly v rozmezí od 73 překryvů po 131 překryvů.

Pro každou rovinu byl určen nejvyšší počet možných překryvů (tabulka 39). Na základě údajů z této tabulky byly roviny seřazeny od nejvyššího počtu překryvů po nejnižší počet překryvů (tabulka 40). To bylo provedeno zvlášť pro NČ přiléhající ke KLT atomy S, Zn a ZnS.

Nejvyšší možný počet překryvů byl jednoznačně pro rovinu (2 2 0) ZnS (tabulka 39). Nejnižší možný počet překryvů byl detekován u roviny (3 1 1) S. Srovnání výsledků získaných pro NČ přiléhající ke KLT atomy Zn vykazovala vyšší počty překryvů, než výsledky pro NČ přiléhající ke KLT atomy S. Seřazení rovin v tabulce 40 bylo použito pro srovnání s výsledky molekulárního modelování NČ na tetraedrickém povrchu KLT (viz kapitola 4.3.).

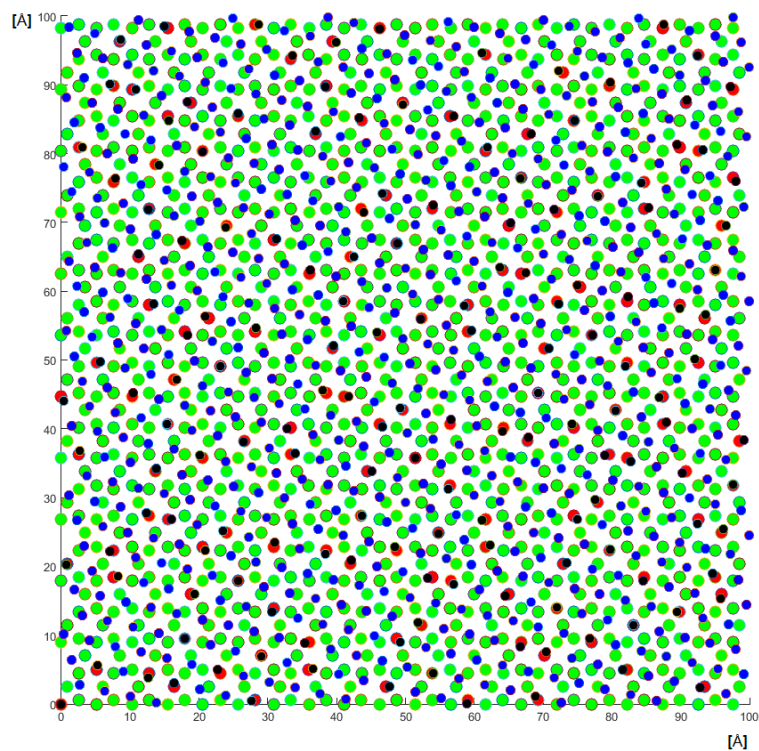
Tabulka 39: Výčet nejvyššího počtu překryvů oblasti S, Zn a ZnS pro jednotlivé roviny.

rovina	KLT	Zn, S	
		úhel [°]	počet překryvů
(1 1 1)	4	47, 107, 167, 227, 287, 347	159
(3 1 1)	4	95, 275	87
(3 1 1)	6	0 (360), 180	87
(1 0 0)	2, 4	8, 98, 188, 278	138
(0 1 2)	5	84, 264	101
rovina	KLT	ZnS	
		úhel [°]	počet překryvů
(2 2 0)	4	115	310
(4 2 2)	6	195	131

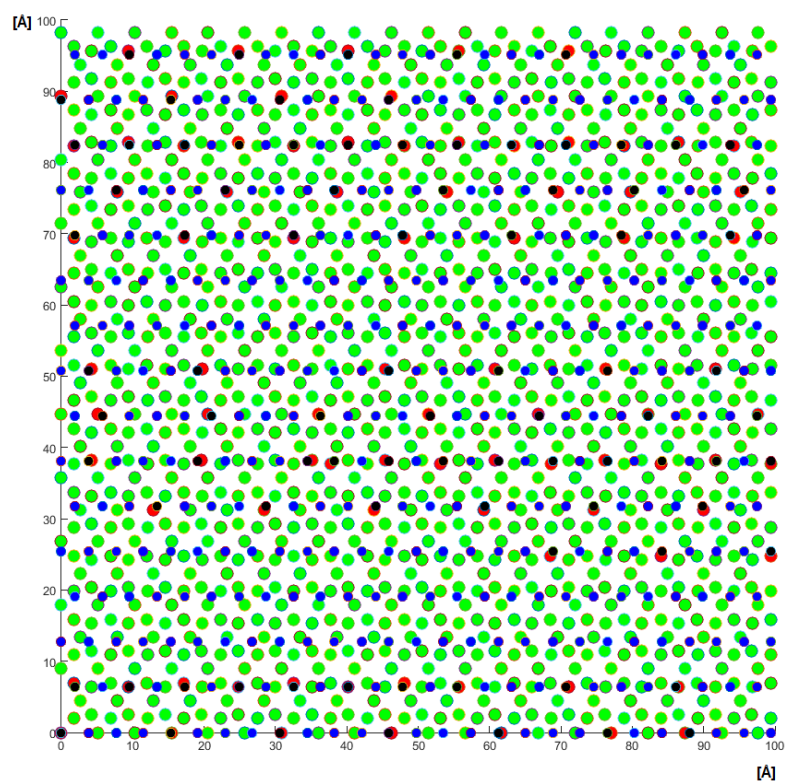
Tabulka 40: Seřazení rovin od nejvyššího počtu překryvů po nejnižší počet překryvů.

PRO Zn, S, ZnS:	počet překryvů	KLT
(2 2 0) ZnS	310	KLT4
(1 1 1) Zn	159	KLT 4
(1 0 0) Zn	138	KLT 2, 4
(4 2 2) ZnS	131	KLT6
(0 1 2) Zn	101	KLT 5
(3 1 1) Zn	87	KLT 4, 6

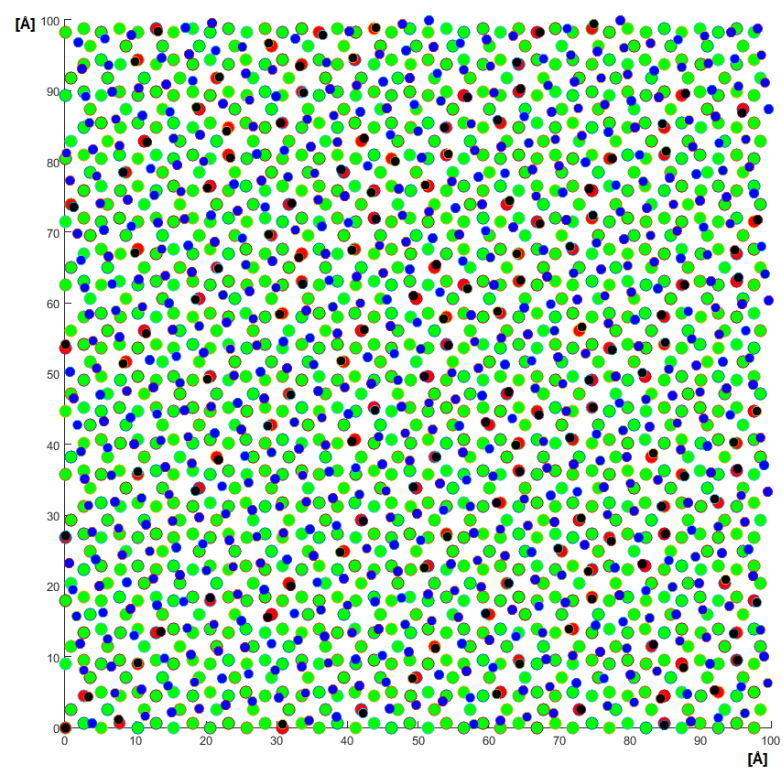
Překryvy rovin byly vizualizovány na ploše 100 nm² a jsou znázorněny na obrázcích 32 až 37. Na všech těchto obrázcích zeleně označené atomy udávají rovinu kyslíku a modře označené atomy udávají rovinu příslušejících atomů roviny S, Zn nebo ZnS. Překrývající se atomy jsou červené (atomy O) a černé (atomy Zn či S). Oblasti, kde se vyskytují atomové překryvy, udávají místa, kde NČ ZnS mohou růst na KLT.



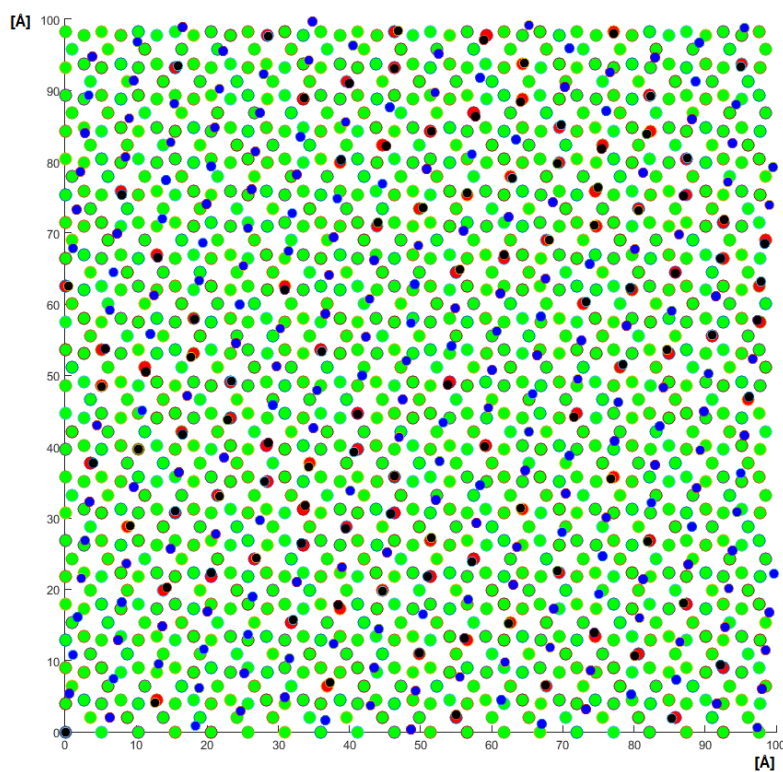
Obrázek 32: Kompatibilita pro rovinu $(1\ 1\ 1)$ Zn (resp. $(1\ 1\ 1)$ S), úhel natočení vůči KLT $47^\circ, 107^\circ, 167^\circ, 227^\circ, 287^\circ, 347^\circ$.



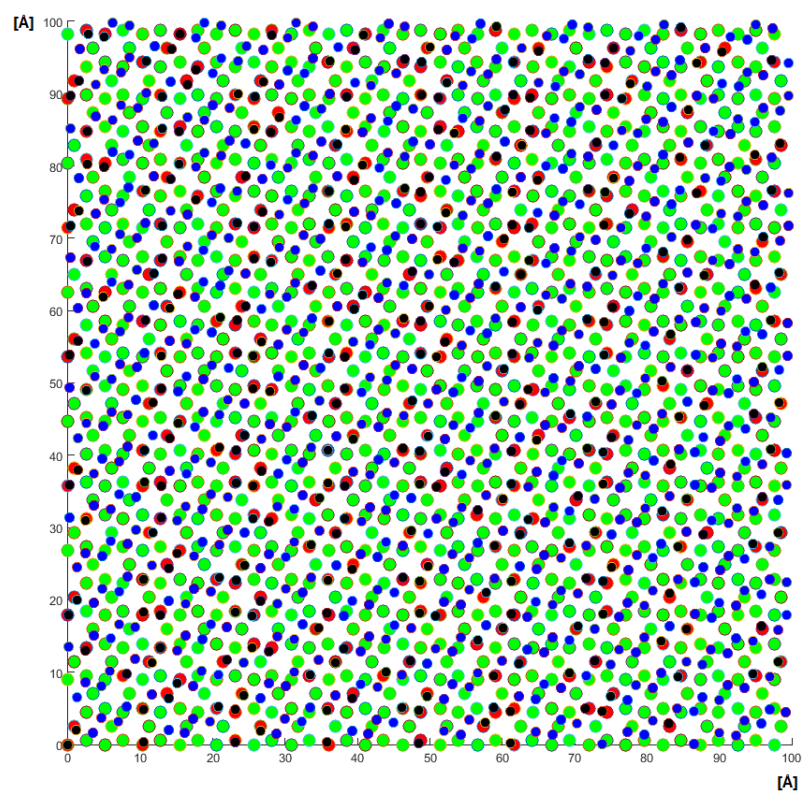
Obrázek 33: Kompatibilita pro rovinu $(3\ 1\ 1)$ Zn (resp. $(3\ 1\ 1)$ S), úhel natočení vůči KLT $0^\circ, 95^\circ, 180^\circ, 275^\circ, 360^\circ$.



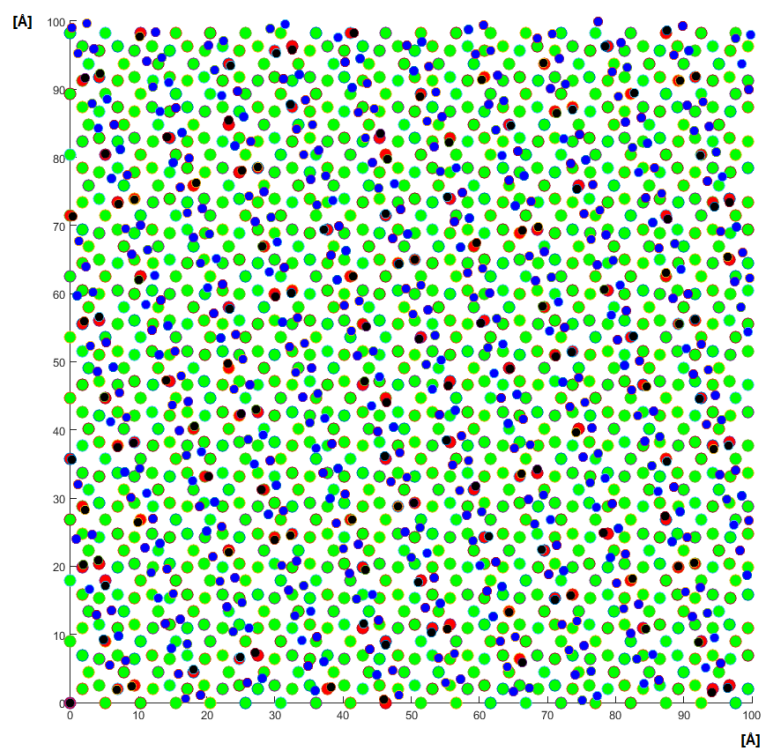
Obrázek 34: Kompatibilita pro rovinu $(1\ 0\ 0)$ Zn (resp. $(1\ 0\ 0)$ S), úhel natočení vůči KLT 8° , 98° , 188° , 278° .



Obrázek 35: Kompatibilita pro rovinu $(0\ 1\ 2)$ Zn (resp. $(0\ 1\ 2)$ S), úhel natočení vůči KLT 84° , 264° .



Obrázek 36: Kompatibilita pro rovinu $(2\ 2\ 0)$ ZnS, úhel natočení vůči KLT 115° .



Obrázek 37: Kompatibilita roviny $(4\ 2\ 2)$ ZnS, úhel natočení vůči KLT 195° .

4.3. Velikostní srovnání modelů

V tabulkách 41, 42 a 43 jsou uvedeny údaje o E_{tot} , $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ pro všechny tři typy povrchu kaolinitu, získané na základě hodnot z tabulek 11 až 22. Na okrajích těchto tabulek, vedle modelů na površích Si, jsou pro srovnání uvedena pořadí rovin podle MatLabu (týkající se Zn, S a ZnS). V oblasti týkající se E_{tot} (tabulka 41) byly patrné mírné rozdíly pořadí rovin modelů NČ přiléhajících ke KLT atomu S a atomu Zn. Pro menší modely byly nejstabilnější roviny (2 2 0) a (1 1 1). Nejméně stabilní byla rovina (0 1 2). Na povrchu Si velikostní kategorie 1 a 3 (v rámci trojic lepších a horších výsledků) MatLabu odpovídaly roviny pouze (1 1 1), (1 0 0), (4 2 2) a (0 1 2) pro NČ přiléhající ke KLT atomu S i Zn. Velikostní kategorie 2 a 4 na povrchu Si jako trojice výsledků měly s MatLabem dobrou shodu ve všech pozicích. Pro tyto kategorie byla nejstabilnější rovina (1 0 0). Lze tedy říci, že větší modely souhlasily lépe, než menší modely.

V oblasti týkající se $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ (tabulka 42) je pořadí rovin modelů NČ, přiléhajících ke KLT atomu S a atomu Zn v rámci různých velikostí modelů, podobné nebo stejné. Nejstabilnější roviny byly (1 0 0), (1 1 1) a (3 1 1) pro modely NČ přiléhajících ke KLT atomu S. Nejméně stabilní byla rovina (0 1 2). Výsledkům z MatLabu odpovídaly roviny (1 0 0), (0 1 2) a (4 2 2), pro obě oblasti modelů (NČ přiléhající k povrchu KLT atomu S i Zn). Nejstabilnější roviny pro Si povrch byly (1 0 0) a (1 1 1) pro modely NČ přiléhajících ke KLT atomu Zn. Nejméně stabilní byla rovina (0 1 2) a zejména (1 0 0), která na OH povrchu nedržela. Výsledkům z MatLabu odpovídaly roviny (1 0 0), (1 1 1), (4 2 2) a (0 1 2) pro oblast Zn. Se zvětšující se velikostí modelů se ukazovala jako stabilní také rovina (2 2 0), což také souhlasilo. Velikostní kategorie 2 a 4 na povrchu Si jako trojice výsledků měly s MatLabem dobrou shodu ve všech pozicích pro NČ přiléhající k povrchu KLT atomu Zn. Lze tedy říci, že pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ odpovídaly MatLabu lépe modely NČ přiléhající ke KLT atomu Zn.

Oblast týkající se $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ (tabulka 43) ukázala, že pořadí rovin modelů NČ přiléhajících ke KLT atomu S a atomu Zn je v rámci různých velikostí modelů bylo podobné nebo stejné. Nejstabilnější roviny byly (1 0 0) a (1 1 1) pro modely NČ přiléhajících ke KLT atomu S. Nejméně stabilní byla rovina (0 1 2). Pro výsledky z MatLabu odpovídala rovina (1 0 0), (0 1 2) a (4 2 2), pro obě oblasti modelů (NČ přiléhající k povrchu KLT atomu S i Zn). Nejstabilnější roviny pro Si povrch byly (1 0 0) a (1 1 1) pro modely NČ přiléhajících ke KLT atomu S i Zn. Nejméně stabilní byla rovina (0 1 2) a (1 0 0), která v rámci OH povrchu nedržela. Pro výsledky z MatLabu odpovídala rovina (1 0 0), (1 1 1), (4 2 2), (0 1 2) pro

oblast Zn. Se zvětšující se velikostí modelů se ukazovala jako stabilní také rovina (2 2 0). V oblasti S s MatLabem souhlasily roviny (0 1 2) a (1 0 0). Velikostní kategorie 2 a 3 na povrchu Si jako trojice výsledků měly s MatLabem velmi dobrou shodu ve všech pozicích. Pro tyto kategorie byla nejstabilnější rovina (1 0 0). Na základě tabulek 41 až 43 lze tedy říci, že velikost modelů NČ i samotného KLT hraje významnou roli pro stabilitu daného modelu.

Tabulka 41: Celková energie pro všechny velikostní kategorie.

KLT Si (1)	KLT Si (2)	KLT Si (3)	KLT Si (4)	
E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	
síra	síra	síra	síra	MatLab pro S, Zn, ZnS
(111) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S	(2 2 0)
(311) S	(111) S	(100) S	(220) ZnS	(1 1 1)
(100) S	(220) ZnS	(311) S	(111) S	(1 0 0)
(012) S	(311) S	(422) ZnS	(311) S	(4 2 2)
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(012) S	(0 1 2)
(220) ZnS	(012) S	(111) S	(422) ZnS	(3 1 1)
zinek	zinek	zinek	zinek	MatLab pro S, Zn, ZnS
(100) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(2 2 0)
(111) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	(100) Zn	(1 1 1)
(311) Zn	(111) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(1 0 0)
(422) ZnS	(311) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(4 2 2)
(012) Zn	(422) ZnS	(111) Zn	(012) Zn	(0 1 2)
(220) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(3 1 1)
KLT OH (1)	KLT OH (2)	KLT OH (3)	KLT OH (4)	
E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	
síra	síra	síra	síra	
(100) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S	
(012) S	(220) ZnS	(100) S	(220) ZnS	
(220) ZnS	(311) S	(422) ZnS	(311) S	
(311) S	(012) S	(012) S	(012) S	
(422) ZnS	(111) S	(311) S	(111) S	
(111) S	(422) ZnS	(111) S	(422) ZnS	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	
(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(311) Zn	
(012) Zn	(422) ZnS	(311) Zn	(111) Zn	
(422) ZnS	(111) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	
(111) Zn	(012) Zn	(111) Zn	(012) Zn	
(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	
KLT (1)	KLT (2)	KLT (3)	KLT (4)	
E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	E _{tot} [kcal/mol]	
síra	síra	síra	síra	
(422) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	
(220) ZnS	(111) S	(422) ZnS	(111) S	
(012) S	(422) ZnS	(311) S	(422) ZnS	
(311) S	(100) S	(012) S	(012) S	
(111) S	(012) S	(111) S	(311) S	
(100) S	(311) S	(100) S	(100) S	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(422) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	
(220) ZnS	(111) Zn	(422) ZnS	(111) Zn	
(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(422) ZnS	
(311) Zn	(422) ZnS	(111) Zn	(012) Zn	
(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(311) Zn	
(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	

Tabulka 42: Interakční energie pro všechny velikostní kategorie.

KLT Si (1)	KLT Si (2)	KLT Si (3)	KLT Si (4)	
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	MatLab pro S, Zn, ZnS
(111) S	(100) S	(100) S	(100) S	(2 2 0)
(100) S	(111) S	(311) S	(111) S	(1 1 1)
(311) S	(311) S	(220) ZnS	(311) S	(1 0 0)
(012) S	(220) ZnS	(111) S	(012) S	(4 2 2)
(220) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(220) ZnS	(0 1 2)
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(3 1 1)
zinek	zinek	zinek	zinek	MatLab pro S, Zn, ZnS
(111) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(2 2 0)
(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(1 1 1)
(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) Zn	(1 0 0)
(012) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(4 2 2)
(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(0 1 2)
(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(422) ZnS	(3 1 1)
KLT OH (1)	KLT OH (2)	KLT OH (3)	KLT OH (4)	
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	
(311) S	(311) S	(311) S	(220) ZnS	
(111) S	(111) S	(111) S	(311) S	
(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	
(220) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(012) S	
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(111) S	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(311) Zn	(111) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	
(111) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	
(100) Zn	(311) Zn	(111) Zn	(220) ZnS	
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	
(220) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	
(422) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	
KLT (1)	KLT (2)	KLT (3)	KLT (4)	
$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	
(111) S	(100) S	(311) S	(111) S	
(100) S	(111) S	(100) S	(100) S	
(311) S	(311) S	(111) S	(220) ZnS	
(422) ZnS	(220) ZnS	(220) ZnS	(012) S	
(012) S	(012) S	(422) ZnS	(311) S	
(220) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(422) ZnS	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	
(111) Zn	(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	
(311) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(311) Zn	
(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	
(220) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	

Tabulka 43: Průměry interakčních energií pro všechny velikostní kategorie.

KLT Si (1)	KLT Si (2)	KLT Si (3)	KLT Si (4)	
$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	MatLab pro S, Zn, ZnS
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(2 2 0)
(111) S	(111) S	(311) S	(111) S	(1 1 1)
(311) S	(311) S	(220) ZnS	(311) S	(1 0 0)
(012) S	(220) ZnS	(111) S	(012) S	(4 2 2)
(220) ZnS	(012) S	(012) S	(220) ZnS	(0 1 2)
(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(3 1 1)
zinek	zinek	zinek	zinek	MatLab pro S, Zn, ZnS
(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(2 2 0)
(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(1 1 1)
(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) Zn	(1 0 0)
(012) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(4 2 2)
(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(0 1 2)
(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(3 1 1)
KLT OH (1)	KLT OH (2)	KLT OH (3)	KLT OH (4)	
$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	
(111) S	(311) S	(311) S	(311) S	
(311) S	(111) S	(111) S	(220) ZnS	
(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) S	
(220) ZnS	(012) S	(422) ZnS	(012) S	
(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(422) ZnS	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(111) Zn	(111) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	
(100) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	(311) Zn	
(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	
(220) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	
(422) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn	
KLT (1)	KLT (2)	KLT (3)	KLT (4)	
$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr/plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
SÍRA	SÍRA	SÍRA	SÍRA	
(100) S	(100) S	(311) S	(100) S	
(111) S	(311) S	(100) S	(220) ZnS	
(311) S	(111) S	(111) S	(012) S	
(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) S	
(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(111) S	
(422) ZnS	(012) S	(012) S	(422) ZnS	
zinek	zinek	zinek	zinek	
(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(111) Zn	
(111) Zn	(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	
(311) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	
(012) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn	
(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	
(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	

4.4. Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií

V této kapitole jsou uvedeny průměry energií E_{tot} , $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ pro všechny zkoumané povrchy KLT. Průměry byly udělány dvojím způsobem. Byly zprůměrovány hodnoty pro všechny velikostní kategorie modelů (1 až 4). Dále se zprůměrovaly velikostní kategorie 2 až 3, jelikož obsahovaly stejný typ velikosti nanočástic, ale lišily se velikostí KLT. V tabulce 44 jsou uvedeny průměry jednotlivých kategorií pro povrch Si.

Tabulka 44: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 pro Si povrch.

Si povrch KLT						
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3			
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	
síra	síra	síra	síra	síra	síra	MatLab pro S, Zn, ZnS
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(2 2 0)
(220) ZnS	(111) S	(111) S	(220) ZnS	(311) S	(311) S	(1 1 1)
(111) S	(311) S	(311) S	(311) S	(111) S	(111) S	(1 0 0)
(311) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(4 2 2)
(422) ZnS	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(0 1 2)
(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(3 1 1)
zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	zinek	MatLab pro S, Zn, ZnS
(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(2 2 0)
(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(100) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(1 1 1)
(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(1 0 0)
(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(4 2 2)
(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(111) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(0 1 2)
(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(3 1 1)

Z tabulky 44 bylo zjištěno, že pro E_{tot} nejlepší výsledky odpovídaly rovině (1 0 0) a rovině (2 2 0). V oblastech pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ byly nejstabilnější roviny (1 0 0), (1 1 1), (3 1 1) a (2 2 0). Jako nejhorší byla vyhodnocena rovina (0 1 2) a (4 2 2) pro obě zkoumané oblasti. Ze všech sloupců v tabulce 44 byla nejlepší shoda s výsledky strukturní kompatibility z MatLabu nalezena u E_{tot} v průměru kategorií 1 až 4. První trojice rovin podle modelování souhlasí s první trojicí rovin podle strukturní kompatibility, rovněž tak druhá trojice rovin (podle modelování) souhlasí s druhou trojicí (podle strukturní kompatibility). Dobrá shoda s výsledky kompatibility (souhlas první a druhé trojice rovin) byla nalezena také pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ pro modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn v oblasti průměr kategorií 2 až 3. V ostatních oblastech interakční energie $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$

upozadily rovinu (2 2 0) ZnS. Celkově je vidět, že nebýt roviny (3 1 1), byla by shoda modelování se strukturní kompatibilitou mnohem lepší.

V tabulce 45 byly roviny uspořádány nikoliv odděleně (Zn a S zvlášť), ale dohromady pro Zn i S (včetně ZnS). Toto uspořádání ukázalo, že nejlepší výsledky odpovídaly rovině (1 0 0). Hned za ní se pohybovala rovina (2 2 0) pro E_{tot} a rovina (1 1 1) pro oblasti související s interakční energií vztáženou na plochu. Mezi lépe vyhovující roviny také patřila rovina (3 1 1). Následné pořadí jednotlivých rovin poukazovalo, že nejsou natolik výhodné jako první tři zmíněné. Jednalo se o rovinu (2 2 0) pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a dále rovinu (4 2 2). Nejhorší byla vyhodnocena rovina (0 1 2).

Tabulka 45: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro Si povrch.

Si povrch KLT					
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3		
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S
(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn
(111) S	(111) S	(111) Zn	(311) S	(311) S	(111) Zn
(311) S	(111) Zn	(111) S	(100) Zn	(111) Zn	(311) S
(100) Zn	(311) S	(311) S	(311) Zn	(111) S	(111) S
(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS
(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn
(422) ZnS	(012) S	(012) S	(111) Zn	(422) ZnS	(012) S
(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) S	(012) S	(422) ZnS
(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn

Z tabulky 46 bylo zjištěno, že pro modely NČ přiléhajících k OH povrchu KLT atomy S odpovídaly nejlepší výsledky z pohledu seřazení podle hodnot E_{tot} daly rovina (1 0 0) a rovina (2 2 0). Při seřazení podle interakčních energií $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ byly nejstabilnější roviny (1 0 0), (1 1 1), (3 1 1) a (2 2 0). Jako nejhorší byla vyhodnocena rovina (0 1 2) a (4 2 2). Pro modely NČ přiléhajících ke KLT atomy Zn roviny (1 0 0) nedržela na povrchu kaolinitu. V rámci $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ byly polohy jednotlivých rovin shodné nebo velmi podobné.

Tabulka 46: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3, pro OH povrch.

OH povrch KLT					
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3		
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
síra	síra	Síra	síra	síra	síra
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S
(220) ZnS	(311) S	(311) S	(220) ZnS	(311) S	(311) S
(012) S	(111) S	(111) S	(311) S	(111) S	(111) S
(311) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS
(422) ZnS	(012) S	(012) S	(111) S	(012) S	(012) S
(111) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS
zinek	zinek	Zinek	zinek	zinek	zinek
(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	(111) Zn
(311) Zn	(111) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS
(422) ZnS	(311) Zn	(311) Zn	(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn
(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn
(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn

V tabulce 47 byly roviny z tabulky 46 uspořádány nikoliv odděleně (Zn a S zvlášť), ale dohromady (včetně ZnS). Toto uspořádání ukázalo, že nejlepší výsledky odpovídaly rovině (1 0 0). Hned za ní se pohybovala rovina (2 2 0) pro E_{tot} a rovina (3 1 1) pro $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$. Mezi lépe vyhovující roviny také patřila rovina (1 1 1). Následné pořadí rovin (0 1 2) a (4 2 2) ukázovalo, že nejsou natolik výhodné, jako první čtyři. Jako nejhorší byla vyhodnocena rovina (1 0 0) pro modely NČ přiléhající k povrchu atomy Zn, protože tato rovina na povrchu OH vůbec nedržela.

Tabulka 47: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro OH povrch.

OH povrch KLT					
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3		
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S	(100) S
(220) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(220) ZnS	(311) S	(311) S
(311) Zn	(311) S	(311) S	(311) Zn	(111) S	(111) Zn
(012) S	(111) Zn	(111) Zn	(311) S	(111) Zn	(111) S
(311) S	(311) Zn	(111) S	(111) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS
(422) ZnS	(111) S	(311) Zn	(012) S	(311) Zn	(311) Zn
(111) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) S	(012) S	(012) S
(111) Zn	(012) S	(012) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(422) ZnS
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(012) Zn	(012) Zn
(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(100) Zn	(100) Zn

Z tabulky 48 bylo zjištěno, že nejlepší výsledky na hraně KLT odpovídaly rovině (1 0 0) pro $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$. Hned za ní se pohybovala rovina (1 1 1), (3 1 1) a (2 2 0) pro $E_{\text{int/plocha}}$ a $E_{\text{int průměr/plocha}}$. Pro E_{tot} byla nejstabilnější rovina (2 2 0) a hned za ní (4 2 2). Jako nejhorší byla vyhodnocena rovina (0 1 2).

Tabulka 48: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3, pro hranu KLT.

hrana KLT					
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3		
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int průměr/plocha}}$ [kcal/mol/nm ²]
síra	síra	síra	síra	Síra	síra
(220) ZnS	(100) S	(100) S	(220) ZnS	(100) S	(100) S
(422) ZnS	(111) S	(111) S	(422) ZnS	(311) S	(311) S
(111) S	(311) S	(311) S	(111) S	(111) S	(111) S
(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS	(311) S	(220) ZnS	(220) ZnS
(311) S	(012) S	(012) S	(012) S	(012) S	(422) ZnS
(100) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(100) S	(422) ZnS	(012) S
zinek	zinek	zinek	zinek	Zinek	zinek
(220) ZnS	(111) Zn	(111) Zn	(220) ZnS	(111) Zn	(111) Zn
(422) ZnS	(100) Zn	(100) Zn	(422) ZnS	(100) Zn	(100) Zn
(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS
(311) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn
(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS	(012) Zn	(422) ZnS	(422) ZnS
(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn

Tabulka 49: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro hranu KLT.

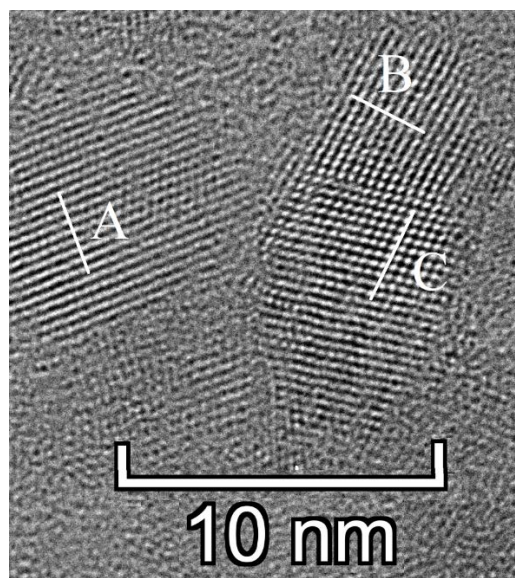
hrana KLT					
Průměr kategorií 1-4			Průměr kategorií 2-3		
E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	E_{tot} [kcal/mol]	$E_{\text{int}}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]	$E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ [kcal/mol/nm ²]
(422) ZnS	(100) S	(111) Zn	(422) ZnS	(311) S	(311) S
(111) S	(111) S	(100) Zn	(311) Zn	(111) S	(111) Zn
(111) Zn	(100) Zn	(111) S	(111) S	(111) Zn	(111) S
(311) Zn	(311) S	(311) S	(311) S	(100) Zn	(100) Zn
(012) S	(311) Zn	(311) Zn	(012) S	(220) ZnS	(220) ZnS
(012) Zn	(220) ZnS	(220) ZnS	(111) Zn	(311) Zn	(311) Zn
(311) S	(012) S	(012) S	(012) Zn	(012) S	(422) ZnS
(100) S	(422) ZnS	(422) ZnS	(100) S	(422) ZnS	(012) S
(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn	(100) Zn	(012) Zn	(012) Zn

V tabulce 49 byly roviny na hraně KLT uspořádány nikoliv odděleně (Zn a S zvlášť), ale dohromady (včetně ZnS). Toto uspořádání ukázalo, že nejlepší výsledky odpovídaly rovině (4 2 2) pro E_{tot} . Hned za ní se (pro průměr kategorií 1 až 4) pohybovala rovina (1 1 1). Pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ byly nejstabilnější roviny (1 1 1) a (1 0 0), pro oblast průměrů kategorií 1 až 4. Pro průměr kategorií 2 až 3 nejlépe vyhovovala rovina (4 2 2) pro E_{tot} a pro $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ byly nejstabilnější roviny (3 1 1) a (1 1 1). V rámci tabulky 49 byla rovina (0 1 2) vyhodnocena jako nejméně stabilní.

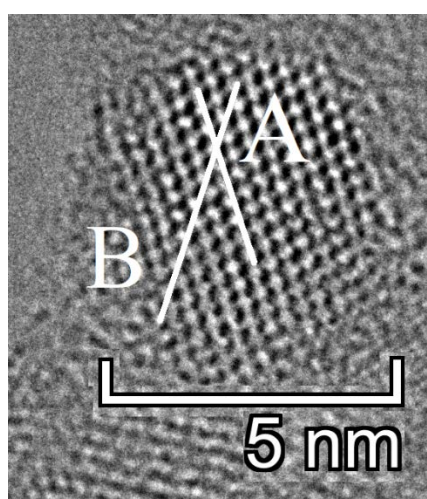
Na základě údajů v tabulkách 44 až 49 lze říci, že není rozdíl mezi $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$. Tedy nezáleží na tom, kterou interakční energii pro zpracování dat použijeme. Dále bylo ukázáno, že E_{tot} nadhodnocuje rovinu (2 2 0), což výborně souhlasí s MatLabem pro modely NČ přiléhající k povrchu atomy S i atomy Zn. Z tabulek celkově plyne, že pořadí rovin při zprůměrování všech čtyř kategorií (všech velikostí NČ na obou KLT dvou různých velikostí) lépe odpovídá pořadí rovin podle stanovení strukturní kompatibility v MatLabu. Energie E_{tot} se ukázala být vhodná pro srovnání pořadí rovin.

4.5. HRTEM

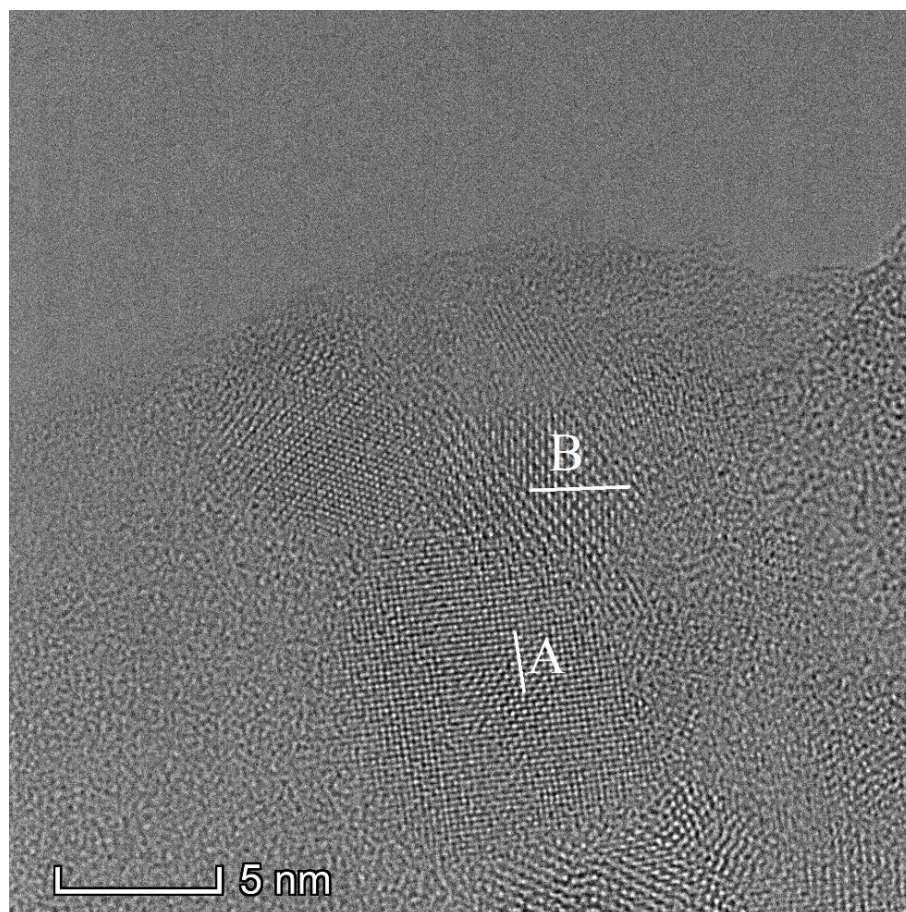
Výsledné snímky pořízené na HRTEM byly vyhotoveny pro reálný vzorek KAS_1 [22] a analyzovány způsobem, který je popsán v kapitole 3. Na obrázcích 38 až 41 jsou vyobrazeny čtyři snímky z HRTEMu spolu s vyznačenými úseky, které byly podrobeny měření vzdálenosti mezi atomy. Ve skutečnosti bylo proměřeno sedm snímků.



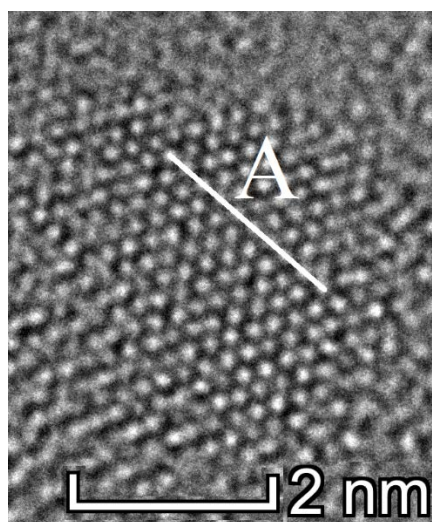
Obrázek 38: Tři měřená místa na 1. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,31nm (A), 0,38 nm (B), 0,38 nm (C).



Obrázek 39: Dvě měřená místa na 2. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,38 nm (A), 0,54 nm (B).



Obrázek 40: Dvě měřená místa na 3. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,19 nm (A), 0,38 nm (B).



Obrázek 41: Jedno měřené místo na 4. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,38 nm (A).

V tabulce číslo 50 jsou obecně sepsány údaje o vzdálenostech pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS (viz obrázky 23 až 28) a nalezené roviny na obrázku 38 až 41.

Tabulka 50: Vzdálenosti atomů Zn a S ve struktuře ZnS, osa x a y na základě obrázků 23 až 28.

rovina	vzdálenost mezi atomy v ose x [nm]	vzdálenost mezi atomy v ose y[nm]	nalezeno na snímku v místě
(0 1 2)	1,21	0,54	nebyla nalezena
(1 0 0)	0,38	0,38	44A
(1 1 1)	0,66	0,38	45A
(2 2 0)	0,38	0,54	42B, 42C, 43A, 43B, 44B
(3 1 1)	1,27	0,38	nebyla nalezena
(4 2 2)	0,38	0,94	42A

Na základě dat získaných se snímků HRTEM bylo zjištěno, že na povrchu KLT se nejčastěji objevuje rovina (2 2 0) ZnS. Dále se pak hojně vyskytovaly roviny (1 1 1), (4 2 2) a (1 0 0). Roviny (3 1 1) a (0 1 2) na snímcích nebyly nalezeny. Toto zcela odpovídá výsledkům strukturní kompatibility z MatLabu. Podle strukturní kompatibility vykazovala rovina (2 2 0) nejvyšší počet překryvů a na snímcích nanokompozitu KAS_1 se právě tato rovina vyskytovala nejčastěji. Roviny (3 1 1) a (0 1 2) vykazovaly nejnižší počet překryvů a na snímcích reálného vzorku nanokompozitu KAS_1 se nevyskytovaly.

Vzdálenost 0,3825 nm mezi atomy Zn a S ve struktuře ZnS se vyskytovala u více rovin. Z tohoto důvodu byly oblasti ZnS na snímcích porovnávány také na základě uložení jednotlivých atomů v rovině ZnS (obrázky 23 až 28, tabulka 4).

Analýza HRTEM navíc ukazuje, že velikost monokrystalických domén ZnS je řádově shodná s velikostmi modelů ZnS, studovaných pomocí molekulárního modelování.

Závěr

Cílem této práce bylo pomocí kombinace molekulárního modelování v simulačním prostředí Materials Studio a softwarového nástroje pro určení strukturní kompatibility pochopit strukturu nanokompozitu na bázi kaolinitu (KLT) s nanočásticemi sulfidu zinečnatého (ZnS), a vytvořit metodu pro předpověď struktury nanokompozitů tohoto typu. Výsledky obou způsobů charakterizace byly srovnány s analýzou HRTEM, provedenou na reálném vzorku fotoaktivního nanokompozitu ZnS/kaolinit, který byl připraven v rámci diplomové práce Ing. Dalibora Hrocha, obhájené v AR 2017/2018 [22].

Na základě experimentální práce bylo provedeno srovnání dílčích výsledků molekulárního modelování s výpočty strukturní kompatibility a následné porovnání těchto dvou sad výsledků s analýzou snímků reálného vzorku pořízených na HRTEM.

Hodnoty $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ a $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ jsou si ekvivalentní, přinejmenším co se týče umístění rovin v první či druhé trojici výsledků. Jako stabilní roviny byly vyhodnoceny všechny zkoumané roviny (kromě roviny (1 0 0) Zn na povrchu OH). Roviny (1 1 1), (3 1 1), (2 2 0) a (1 0 0) vykazovaly vyšší stabilitu než roviny (4 2 2) a (0 1 2). V rámci porovnávání nanočástic stejného typu roviny, stejného celkového počtu atomů a stejným typem atomů přiléhajících k povrchu kaolinitu bylo dosaženo závěru, že tvar podstavy a celkový tvar NČ ovlivnil hodnotu $E_{\text{int}}/\text{plocha}$. Na základě číselných hodnot výsledných dat $E_{\text{int}}/\text{plocha}$ bylo zjištěno, že rozdíly mezi povrchem Si, povrchem OH a hranou nejsou velké. Hrana vykazovala nejslabší interakci s NČ (nejvyšší hodnoty $E_{\text{int}}/\text{plocha}$), ale nanočástice zde přesto mohou růst (záporná interakční energie).

V rámci výpočetního prostředí MatLab byla studována nejlepší možná kompatibilita zvolených rovin pro nanočástice ZnS a kaolinit. Byly určeny nejvyšší možné počty atomových párů v souvislosti se zkoumanými modely. Nejvyšší a rovnoměrné rozložení atomových párů bylo pro roviny (4 2 2) a (2 2 0). Nejnižší počty atomových párů bylo pro roviny (0 1 2) a (3 1 1), kdy pro tyto roviny bylo rozmístění jednotlivých atomových párů nerovnoměrné a daleko od sebe. Bylo stanoveno pořadí jednotlivých rovin (zvláště pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn), na základě nejvyššího počtu vyskytujících se atomových párů. Při srovnávání výsledných dat z molekulárního modelování s výsledky strukturní kompatibility bylo zjištěno, že jednotlivé polohy daných rovin pro velikostní kategorie 2 a 4 odpovídají trojicím výsledků strukturní kompatibility, a to pro E_{tot} a $E_{\text{int}}/\text{plocha}$. Pro $E_{\text{int}} \text{ průměr}/\text{plocha}$ se shodovaly se strukturní kompatibilitou velikostní kategorie

2 a 3. Na základě těchto údajů lze říci, že výsledkům strukturní kompatibility nejlépe odpovídaly střední nanočástice NČ 154 na malém kaolinitu (KLT ($7 \times 4 \times 5$)). Když však byly kategorie zprůměrovány, bylo dosaženo částečné shody výsledků modelování s výsledky strukturní kompatibility (zejména roviny (1 1 1), (4 2 2) a (0 1 2), a to pro NČ přiléhající ke KLT atomy S a atomy Zn). Nejlepší shoda s výsledky strukturní kompatibility byly nalezeny u E_{tot} v průměru kategorií 1 až 4 u zinku.

Analýzou snímků z HRTEMu bylo zjištěno, že nalezené roviny velice dobře odpovídají výsledkům strukturní kompatibility. Analýza HRTEM navíc ukázala, že velikost monokrystalických domén ZnS je řádově shodná s velikostmi modelů ZnS, studovaných pomocí molekulárního modelování.

Skutečnost, že v rámci simulací v podobě modelů existuje nespočet možností, v jaké poloze, vzdálenosti nebo natočení lze dvě roviny vůči sobě usadit, je nutné kombinovat více přístupů řešení dané problematiky. V rámci této práce bylo zjištěno, že použití metody pro stanovení strukturní kompatibility v MatLabu je velice efektivní postup. Nejen, že je časově méně náročný ve srovnání s molekulárním modelováním, ale také je v rámci výpočtů přesný. Nástroj pro stanovení strukturní kompatibility jako takový ale neumí dát informace o energiích zkoumaného systému či 3D vizualizaci daného problému. Je však možné využít zjištěné orientace rovin ZnS vůči kaolinitu v původním modelovacím přístupu, a to pro stavbu modelů.

Výsledky sepsané v této práci mohou být nápomocny pro další zkoumání možnosti uchycení nanočástic na površích materiálů, případně k pochopení vzájemných interakcí dvou materiálů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JANDERKA P., 2000. Molekulové modelování a teoretická chemie na PC. *Chemické listy*. **94**, 28-38.
- [2] NAVRÁTIL V. a L. PAWERA. *Fotokatalýza v praxi a ve škole*. Brno: Masarykova univerzita, 2014. ISBN 978-80-210-7157-5.
- [3] GUGGENHEIM S. a R.T. MARTIN, 1995. Definition of clay and mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*. **43**(2), 255-256.
- [4] WEISS Z. a M. KUŽVART, 2005. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum. ISBN isbn80-246-0868-5.
- [5] VALÁŠKOVÁ M., 2012. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Brno: Akademické nakladatelství CERM. ISBN isbn978-80-7204-811-3.
- [6] Tetraedr, 2019. *Probud' se* [online]. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <http://probud.se/posvatna-geometrie/1329-platonska-telesa-tetraedr>
- [7] Oktaedr, 2019. *Probud' se* [online]. [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <http://probud.se/posvatna-geometrie/1329-platonska-telesa-tetraedr>
- [8] DOHNALOVÁL. a V. DOHNAL, 2015. Nanočástice a jejich toxicita: Původ nanočástic. *Chemické listy*. (109), 444-450.
- [9] ZHANG Q., Z. YAN, J. OUYANG, Y. ZHANG, H. YANG a D. CHEN, 2018. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. *Applied Clay Science* [online]. **157**, 283-290 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.clay.2018.03.009. ISSN 01691317. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131718301157>
- [10] GREENWOOD N. N. a A. EARNSHAW, 1993. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium. ISBN 80-85427-38-9.
- [11] Zinc sulfide, 2019. *Mindat* [online]. New York [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: https://www.mindat.org/glossary/zinc_sulfide

- [12] GOHARSHADI E. K., M. HADADIAN, M. KARIMI a H. AZIZI-TOUPKANLOO, 2013. Photocatalytic degradation of reactive black 5 azo dye by zinc sulfide quantum dots prepared by a sonochemical method. *Materials Science in Semiconductor Processing*[online]. **16**(4), 1109-1116 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.mssp.2013.03.005. ISSN 13698001. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800113000772>
- [13] XIANG D., Y. ZHU, Z. HE, Z. LIU a J. LUO, 2013. A simple one-step synthesis of ZnS nanoparticles via salt-alkali-composited-mediated method and investigation on their comparative photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* [online]. **48**(2), 188-193 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.09.070. ISSN 00255408. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540812008215>
- [14] UMMARTYOTIN S. a Y. INFAHSAENG, 2016. A comprehensive review on ZnS: From synthesis to an approach on solar cell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. **55**, 17-24 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.120. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115011995>
- [15] PORAMBO M. W. a A. L. MARSH, 2009. Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone). *Optical Materials* [online]. **31**(11), 1631-1635 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.optmat.2009.03.013. ISSN 09253467. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346709000810>
- [16] MOSAVI S. M. a H. KAFASHAN, 2019. Physical properties of Cd-doped ZnS thin films. *Superlattices and Microstructures* [online]. **126**, 139-149 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.spmi.2018.12.002. ISSN 07496036. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603618321463>
- [17] ZHANG K., C. HU, Y. TIAN, C. ZHENG a B. WAN, 2011. Stable and highly photosensitive device of CdSe nanorods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* [online]. **43**(4), 943-947 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.physe.2010.11.022. ISSN 13869477. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947710006533>
- [18] DEKA D. Ch., A. KALITA, S. BARDALOI a M. P.C. KALITA, 2019. Influence of capping agent on structural, optical and photocatalytic properties of ZnS nanocrystals. *Journal of Luminescence* [online]. **210**, 269-275 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.02.033. ISSN 00222313. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231317310773>

- [19] SOLTANI N., E. SAION, W. M. M. YUNUS, M. ERFANI, M. NAVASERY, G. BAHMANROKH a K. REZAEI, 2014. Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and inorganic coating. *Applied Surface Science* [online]. **290**, 440-447 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.104. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321302182X>
- [20] TOKARSKÝ J., 2019. *Přednášky pro předmět fotokatalytické nanokompozity: Fotokatalytický proces*. Ostrava. Prezentace. VŠB-TUO. Vedoucí práce J. Tokarský.
- [21] BUZEA C. a I. PACHECO. Toxicity of nanoparticles. *Nanotechnology in Eco-efficient Construction* [online]. Elsevier, 2019, 2019, s. 705-754 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/B978-0-08-102641-0.00028-1. ISBN 9780081026410. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081026410000281>
- [22] HROCH D., 2018. *Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnS a jejich charakterizace*. Ostrava. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [23] NADIMPALLI N. K. V., R. BANDYOPADHYAYA a V. RUNKANA, 2018. Thermodynamic analysis of hydrothermal synthesis of nanoparticles. *Fluid Phase Equilibria* [online]. **456**, 33-45 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.10.002. ISSN 03783812. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381217303758>
- [24] YAN X., E. MICHAEL, S. KOMARNENI, J. R. BROWNSON a Zi-Feng YAN, 2013. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: Optical properties. *Ceramics International* [online]. **39**(5), 4757-4763 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.11.062. ISSN 02728842. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884212013181>
- [25] COMBA P., T. W. HAMBLEY a B. MARTIN, 2009. *Molecular modeling of inorganic compounds*. 3rd completely rev. and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-31799-8.
- [26] JAILLET L., S. ARTEMOVA a S. REDON, 2017. IM-UFF: Extending the universal force field for interactive molecular modeling. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* [online]. **77**, 350-362 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.jmgm.2017.08.023. ISSN 10933263. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093326317305181>

- [27] HINCHLIFFE A., 2008. *Molecular modelling for beginners*. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley. ISBN 978-0470513149.
- [28] SLAYDENS. W., b.r. *Molecular mechanics* [online]. The United States of America [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <http://mason.gmu.edu/~sslayden/Chem350/manual/docs/MM.pdf>. Přednáška. George Mason University, Virginia.
- [29] TOKARSKÝ J., 2017. *Molekulární modelování a design nanomateriálů*. Ostrava. Přednáška. VŠB - Technical University of Ostrava, The Czech Republic. Vedoucí práce J. Tokarský.
- [30] SUN H., 1998. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. **102**(38), 7338-7364 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1021/jp980939v. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp980939v>
- [31] ASENSIO J. L., M. MARTIN-PASTOR a J. JIMENEZ-BARBERO, 1995. The use of CVFF and CFF91 force fields in conformational analysis of carbohydrate molecules. Comparison with AMBER molecular mechanics and dynamics calculations for methyl α -lactoside. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. **17**(3-4), 137-148 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/0141-8130(95)92680-O. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141813095926800>
- [32] SUN Y., L. CHEN, L. CUI, Y. ZHANG a X. DU, 2018. Molecular dynamics simulation of cross-linked epoxy resin and its interaction energy with graphene under two typical force fields. *Computational Materials Science* [online]. **143**, 240-247 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.11.007. ISSN 09270256. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025617306250>
- [33] JÁSZ Á., Á. RÁK, I. LADJÁNSZKI a G. CSEREY, 2019. Optimized GPU implementation of Merck Molecular Force Field and Universal Force Field. *Journal of Molecular Structure* [online]. **1188**, 227-233 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.04.007. ISSN 00222860. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022286019303965>
- [34] RAPPE A. K. a W. A. GODDARD, 1991. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem.* **95**, 3358-3363.

- [35] Dassault Systèmes BIOVIA: Materials Studio [online], 2018. San Diego [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://www.3dsbiovia.com/>
- [36] TOKARSKÝ J. a P. ČAPKOVÁ, 2013. Structure compatibility of TiO₂ and SiO₂ surfaces. *Applied Surface Science* [online]. **284**, 155-164 [cit. 2019-04-11]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.073. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213013846>
- [37] TOKARSKÝ J., 2014. *Modelování pro nanotechnologie: Nástroj pro určení strukturní kompatibility*. Ostrava. Návod. VŠB-TUO. Vedoucí práce J. Tokarský.
- [38] ŠEBESTOVÁ H., b.r. *Značení krystalografických rovin a směrů, Moderní technologie ve studiu aplikované fyziky: Moderní technologie ve studiu aplikované fyziky* [online]. [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/415100-Znaceni-krystalografickych-rovin-a-smeru.html>. Studijní text k předmětu SLO/ZNM1.
- [39] *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-810-6. Kolektivní monografie.
- [40] TOKARČÍKOVÁ M., J. TOKARSKÝ, K. MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ a J. SEIDLEROVÁ. Testing the stability of magnetic iron oxides/kaolinite nanocomposite under various pH conditions. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2017, **253**, 329-335 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.06.004. ISSN 00224596. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459617302244>
- [41] CORDERO B., V. GÓMEZ, A. E. PLATERO-PRATS, M. REVÉS, J. ECHEVERRÍA, E. CREMADES, F. BARRAGÁN a S. ALVAREZ. Covalent radii revisited. *Dalton Transactions* [online]. 2008, (21) [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1039/b801115j. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b801115j>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Tetraedr (vlevo) a oktaedr (vpravo) [6], [7].

Obrázek 2: Idealizovaná tetraedrická síť v polyedrickém zobrazení s vyznačenou poloviční hexagonální buňkou [4].

Obrázek 3: Oktaedrická síť v polyedrickém zobrazení [4].

Obrázek 4: Znázornění spojení tetraedrické (T) a oktaedrické (O) sítě [5].

Obrázek 5: Struktura sfaleritu (vlevo) a wurtzitu (vpravo).

Obrázek 6: Fotokatalytický proces [20].

Obrázek 7: Snímek vzorku KAS_1 pořízený na SEM [22].

Obrázek 8: Hmotný bod uchycený na pružině (upraveno podle [27]).

Obrázek 9: Dvouatomový model [27].

Obrázek 10: Čtyři základní silové složky působící mezi atomy (upraveno podle [28]).

Obrázek 11: Znázornění oscilace dvou atomů (upraveno podle [25]).

Obrázek 12: Znázornění oscilace dvou atomů (upraveno podle [25]).

Obrázek 13: Periodická funkce znázorňující závislost energie na torzi vazeb (upraveno podle [25]).

Obrázek 14: Uspořádání atomů v jedné atomové rovině (0 0 1) (upraveno podle [37]).

Obrázek 15: Příklad vykreslení roviny (0 0 1), uvedeno v jednotkách [Å] [37].

Obrázek 16: Příklad kompatibility dvou rovin, obě roviny (0 0 1), uvedeno v jednotkách [Å][37].

Obrázek 17: Rovina (1 2 0).

Obrázek 18: Základní buňka kaolinitu.

Obrázek 19: Vlevo struktura KLT ($7 \times 4 \times 5$) a vpravo struktura KLT ($12 \times 7 \times 9$).

Obrázek 20: Základní buňka struktury ZnS (sfalerit).

Obrázek 21: Simulovaný difraktogram ZnS.

Obrázek 22: Uspořádání atomů kyslíku v kaolinitu s vyznačenou základní buňkou a popsanými atomy kyslíku (ná vaznost tabulka 23) vlevo a výřez základní buňky vpravo. Uvedeno v jednotkách [Å].

Obrázek 23: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (1 1 1), uvedeno v [Å].

Obrázek 24: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (3 1 1), uvedeno v [Å].

Obrázek 25: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (1 0 0), uvedeno v [Å].

Obrázek 26: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (0 1 2), uvedeno v [Å].

Obrázek 27: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (2 2 0), uvedeno v [Å].

Obrázek 28: Rozložení atomů Zn ve struktuře ZnS, rovina (4 2 2), uvedeno v [Å].

Obrázek 29: Vykreslení roviny (4 2 2) ZnS.

Obrázek 30: Rotování dat pro úhel 195, rovina (4 2 2).

Obrázek 31: Kompatibilita pro rovinu (4 2 2) ZnS, pro úhel 195°. Zeleně jsou označeny atomy kyslíku v tetraedrické vrstvě kaolinitu (totéž je vyobrazeno na obrázku 22), modře jsou zobrazeny atomy Zn a S z roviny ZnS, která byla samotná s úhlem natočení 195° (totéž je vyobrazeno na obrázku 29). Překrývající se atomy jsou černé (Zn či S) a červené (O). Jejich počet je počet těchto párů na zvolenou plochu 100 nm².

Obrázek 32: Kompatibilita pro rovinu (1 1 1) Zn (resp. (1 1 1) S), úhel natočení vůči KLT 47°, 107°, 167°, 227°, 287°, 347°.

Obrázek 33: Kompatibilita pro rovinu (3 1 1) Zn (resp. (3 1 1) S), úhel natočení vůči KLT 0°, 95°, 180°, 275°, 360°.

Obrázek 34: Kompatibilita pro rovinu (1 0 0) Zn (resp. (1 0 0) S), úhel natočení vůči KLT 8°, 98°, 188°, 278°.

Obrázek 35: Kompatibilita pro rovinu (0 1 2) Zn (resp. (0 1 2) S), úhel natočení vůči KLT 84°, 264°.

Obrázek 36: Kompatibilita pro rovinu (2 2 0) ZnS, úhel natočení vůči KLT 115°.

Obrázek 37: Kompatibilita roviny (4 2 2) ZnS, úhel natočení vůči KLT 195°.

Obrázek 38: Tři měřená místa na 1. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,31 nm (A), 0,38 nm (B), 0,38 nm (C).

Obrázek 39: Dvě měřená místa na 2. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,38 nm (A), 0,54 nm (B).

Obrázek 40: Dvě měřená místa na 3. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,19 nm (A), 0,38 nm (B).

Obrázek 41: Jedno měřené místo na 4. snímku struktury kaolinitu pokrytého nanočásticemi ZnS. Průměrné meziatomové vzdálenosti byly následující: 0,38 nm (A).

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Chemické a fyzikální vlastnosti kaolinitu [4].

Tabulka 2.: Chemické a fyzikální vlastnosti ZnS [11].

Tabulka 3: Vybrané (h k l) roviny nanočástic z difraktogramu.

Tabulka 4: Vyobrazení 6 zvolených rovin nanočástic.

Tabulka 5: Spodní a boční pohled na malé modely nanočástic ZnS (NČ 78).

Tabulka 6: Spodní a boční pohled na střední modely nanočástic ZnS (NČ 154).

Tabulka 7: Spodní a boční pohled na velké modely nanočástic ZnS (NČ 398).

Tabulka 8: Modely ZnS na kaolinitu.

Tabulka 9: Boční a horní pohled na modely (4 2 2) ZnS na Si povrchu, OH povrchu, a hraně malého modelu KLT (7×4×5) i velkého modelu KLT (12×7×9). Zobrazeny jsou malé 78 NČ, střední 154 NČ a velké 398 NČ.

Tabulka 10: Parametry geometrické optimalizace.

Tabulka 11: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT Si (1)-78 NČ.

Tabulka 12: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT OH (1)-78 NČ.

Tabulka 13: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT (1)-78 NČ.

Tabulka 14: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT Si (2)-154 NČ.

Tabulka 15: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT OH (2)-154 NČ.

Tabulka 16: Vypočtené energie pro malý model-KLT (7×4×5), KLT (2)-154 NČ.

Tabulka 17: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT Si (3)-154 NČ.

Tabulka 18: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT OH (3)-154

Tabulka 19: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT (3)-154 NČ.

Tabulka 20: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT Si (4)-398 NČ.

Tabulka 21: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT OH (4)-398 NČ.

Tabulka 22: Vypočtené energie pro velký model-KLT (12×7×9), KLT (4)-398 NČ.

Tabulka 23: Souřadnice pro atomy kyslíku a jejich posun ve směru os x a y.

Tabulka 24: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (1 1 1).

Tabulka 25: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (3 1 1).

Tabulka 26: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (1 0 0).

Tabulka 27: Souřadnice pro atomy Zn a S ve struktuře ZnS, rovina (0 1 2).

Tabulka 28: Souřadnice pro atomy ZnS, rovina (2 2 0).

Tabulka 29: Souřadnice pro atomy ZnS, rovina (4 2 2).

Tabulka 30: Výsledky z MatLabu pro Zn a S.

Tabulka 31: Výsledky z MatLabu pro ZnS.

Tabulka 32: Vzdálenosti atomů ve struktuře ZnS, osa x a y na základě obrázků 23 až 28.

Tabulka 33: Srovnání celkové potenciální energie modelů.

Tabulka 34: Srovnání interakční energie modelů vztahené na plochu podstavy NČ.

Tabulka 35: Srovnání energií pro NČ 78 na malém KLT (7×4×5).

Tabulka 36: Srovnání energií pro NČ 154 na malém KLT (7×4×5).

Tabulka 37: Srovnání energií pro NČ 154 na velkém KLT (12×7×9).

Tabulka 38: Srovnání energií pro NČ 398 na velkém KLT (12×7×9).

Tabulka 39: Výčet nejvyššího počtu překryvů oblasti S, Zn a ZnS pro jednotlivé roviny.

Tabulka 40: Seřazení rovin od nejvyššího počtu překryvů po nejnižší počet překryvů.

Tabulka 41: Celková energie pro všechny velikostní kategorie.

Tabulka 42: Interakční energie pro všechny velikostní kategorie.

Tabulka 43: Průměry interakčních energií pro všechny velikostní kategorie.

Tabulka 44: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 pro Si povrch.

Tabulka 45: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro Si povrch.

Tabulka 46: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3, pro OH povrch.

Tabulka 47: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro OH povrch.

Tabulka 48: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3, pro hranu KLT.

Tabulka 49: Srovnání průměrů jednotlivých 4 velikostních kategorií a pro kategorie 2 a 3 (řazeno v rámci jedné společné oblasti pro S i Zn), pro hranu KLT.

Tabulka 50: Vzdálenosti atomů Zn a S ve struktuře ZnS, osa x a y na základě obrázků 23 až 28.

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Srovnání rovin pro KLT_O1, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 1: Srovnání rovin pro KLT_O1, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 3: Srovnání rovin pro KLT_O3, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 4: Srovnání rovin pro KLT_O4, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 5: Srovnání rovin pro KLT_O5, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 6: Srovnání rovin pro KLT_O6, modely NČ přiléhající ke KLT atomy Zn a S.

Graf 7: Srovnání rovin pro KL_O1 až KLT_06, modely NČ přiléhající ke KLT atomy ZnS, rovina (2 2 0).

Graf 8: Srovnání rovin pro KLT_O1 až KLT_06, modely NČ přiléhající ke KLT atomy ZnS, roviny (4 2 2).

SEZNAM ZKRATEK

CEC	kationtová výměnná kapacita
COMPASS	Condensed-Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
CVD	chemická depozice par
CVFF	Consistent Valence Force Field
$d_{(hkl)}$	mezirovinná vzdálenost [Å]
E_{in}	interakční energie [kcal/mol]
$E_{int}/plocha$	interakční energie vztažená na plochu [kcal/mol/nm ²]
$E_{intprům}/plocha$	průměrná interakční energie vztažená na plochu [kcal/mol/nm ²]
E_{tot}	celková energie [kcal/mol]
$E_{tot\ KLT}$	celková energie kaolinitu [kcal/mol]
$E_{tot\ NČ}$	celková energie nanočástice [kcal/mol]
HRTEM	transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením
KAS_1	reálný vzorek kaolinitu
KLT	kaolinit
KLT 7×4×5	malý model kaolinitu
KLT 12×7×9	velký model kaolinitu
KLT _{Si} (1)	povrch Si kaolinitu pro modely KLT 7×4×5 78 NČ
KLT _{Si} (2)	povrch Si kaolinitu pro modely KLT 7×4×5 154 NČ
KLT _{Si} (3)	povrch Si kaolinitu pro modely KLT 12×7×9 154 NČ
KLT _{Si} (4)	povrch Si kaolinitu pro modely KLT 12×7×9 398 NČ
KLT _{OH} (1)	povrch OH kaolinitu pro modely KLT 7×4×5 78 NČ
KLT _{OH} (2)	povrch OH kaolinitu pro modely KLT 7×4×5 154 NČ
KLT _{OH} (3)	povrch OH kaolinitu pro modely KLT 12×7×9 154 NČ
KLT _{OH} (4)	povrch OH kaolinitu pro modely KLT 12×7×9 398 NČ
KLT (1)	hrana modelu kaolinitu KLT 7×4×5 78 NČ
KLT (2)	hrana modelu kaolinitu KLT 7×4×5 154 NČ
KLT (3)	hrana modelu kaolinitu KLT 12×7×9 154 NČ
KLT (4)	hrana modelu kaolinitu KLT 12×7×9 398 NČ
KLT_O1	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O1
KLT_O2	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O2

KLT_O3	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O3
KLT_O4	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O4
KLT_O5	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O5
KLT_O6	kaolinit s počátkem souřadnic v atomu O6
MM	molekulově mechanický
NČ	nanočástice
PCFF	polymer consistent force field
PP	potenciálová plocha
PVD	fyzikální depozice par
QEq	ekvilibrace náboje
QM	kvantově mechanický
SEM	skenovací elektronový mikroskop
UFF	univerzální silové pole (Universal force field)